

**Metallacyclische Carboxylate des Nickels:
Darstellung, Strukturen und Anwendungen
in der Synthese**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Diplomchemiker (Umweltchemie) Jens Langer
geboren am 18.04.1977 in Sonneberg

Gutachter:

1. Prof. Dr. Dirk Walther
2. Prof. Dr. Matthias Westerhausen
3. Prof. Dr. Dirk Steinborn

Tag der öffentlichen Verteidigung

07.12.2005

meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde unter dem Projekttitel

CO₂ als Baustein und Solvens metallassistierter und metallkatalysierter Reaktionen

AZ 20002/334

von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) im Rahmen des Förderschwerpunktes
„Nachhaltigkeit in der Chemie“ gefördert.

Abkürzungsverzeichnis

Å	Angström	DMF	N,N-Dimethylformamid
acac	Acetylacetonat	DMSO	Dimethylsulfoxid
Alk	Alkyl, <i>aliphatischer Rest</i>	ESI	Electrospray Ionization
Ar	Aryl, <i>aromatischer Rest</i>	Et	Ethyl
ber.	berechnet	EtOH	Ethanol
^t Bu	tert-butyl	Et ₂ O	Diethylether
bipy	2,2'-Bipyridin	FAB	Fast Atom Bombardment
BSA	Bernsteinsäureanhydrid	g	Gramm
°C	Grad Celsius	GC	Gaschromatographie
cdt	<i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-Cyclododecatrien	gef.	gefunden
cod	1,5-Cyclooctadien	GooF	Goodness of Fit, <i>Gütefaktor</i>
COSY	Correlation Spectroscopy	h	Stunde
Cp	Cyclopentadienyl	HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
Cy	Cyclohexyl	HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
d	deutero oder NMR: Dublett	Hz	Hertz
dba	Dibenzylidenaceton	<i>i</i>	<i>ipso</i>
d ^t bpf	1,1'-Bisditertbutylphosphinoferrocen	^t BU	1,3-Di-t-butylimidazol-2-yliden
dmp	2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin	IMes	1,3-Di-mesityimidazol-2-yliden
dppe	1,2-Bisdiphenylphosphinoethan	<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
d ⁱ ppf	1,1'-Bisdiisopropylphosphinoferrocen	IR	Infrarotspektroskopie
dppf	1,1'-Bisdiphenylphosphinoferrocen	J	Kopplungskonstante
dppm	1,1-Bisdiphenylphosphinomethan	K	Kelvin
δ	Chemische Verschiebung	m	kursiv: <i>meta</i> ; NMR: Multiplett; IR: medium
DEI	Direkte Elektronenstoß-Ionisierung	M	molar
		M ⁺	Molekülpeak
		μ	Absorptionskoeffizient
		μB	Bohrsches Magneton

μ_{eff}	effektives magnetisches Moment	<i>o</i>	<i>ortho</i>
		<i>p</i>	<i>para</i>
max	Maximum	Ph	Phenyl
mbar	Millibar	ppm	parts per million
Me	Methyl	py	Pyridin
MeOH	Methanol	R	organischer Rest
Mes	Mesityl	RT	Raumtemperatur
mg	Milligramm	s	NMR: Singulett; IR: strong
MHz	Megahertz	t	Triplett
min	Minute oder Minimum	T	Temperatur
MS	Massenspektrometrie	THF	Tetrahydrofuran
m/z	Masse-Ladungsverhältnis	tmeda	N,N,N',N'-Tetramethyl- ethylendiamin
v	Valenzschwingung		
nb	Norbornen	VE	Valenzelektronen
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	vs	IR: very strong
		w	IR: weak

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.2.	Kohlendioxid als Synthesebaustein – eine Literaturübersicht zum Stand der Forschung	2
1.2.1.	Reaktionen unter C-N-, C-O und C-H-Verknüpfung	2
1.2.2.	Reaktionen unter C-C-Verknüpfung	4
1.2.3.	Aktivierung von CO ₂ durch Übergangsmetalle	5
1.2.4.	Katalytische CO ₂ -Aktivierung unter C-C-Bindungsknüpfung	5
1.2.5.	Nickelacyclische Carboxylate – ein stöchiometrischer Weg zur CO ₂ -Aktivierung....	8
1.2.6.	Nickelacyclische Carboxylate des Typs 1	9
1.2.7.	Nickelacyclische Carboxylate des Typs 2	13
1.2.8.	Nickelacyclische Carboxylate des Typs 3	13
1.3.	Problemstellung	15
2.	Spezieller Teil	17
2.1.	Untersuchungen zu nickelacyclischen Carboxylaten der Typen 1-3	17
2.1.1.	Ligandvariationen bei Verbindungen des Typs 1	17
2.1.1.1.	Bildung einer dinuklearen Ni(I)-Verbindung als Nebenreaktion bei der Synthese von [(tmeda)Ni(C ₂ H ₄ COO)] (1a)	18
2.1.1.2.	Verwendung eines 1,4-Diaza-1,3-dienes als Ligand	20
2.1.1.3.	Neocuproin als Ligand in Nickelacyclen des Typs 1	23
2.1.1.4.	Darstellung nickelacyclischer Carboxylate des Typs 1 mit 4-substituierten Pyridinderivaten als Neutalliganden	27
2.1.1.5.	Isonicotinsäuremethylester als Ligand in Nickelacyclen des Typs 1	28
2.1.1.6.	4-Dimethylaminopyridin als Ligand	30
2.1.1.7.	Vergleichende Betrachtungen der NMR-Spektren nickelacyclischer Carboxylate 1 mit 4-substituierten Pyridinliganden	31
2.1.1.8.	Die Molekülstruktur von [(4-H ₂ N-py) ₂ Ni(C ₂ H ₄ COO)] (1i)	33
2.1.2.	Oligomere nickelacyclische Carboxylate des Typs 1	38
2.1.2.1.	Darstellung von [(EtPh ₂ P)Ni(C ₂ H ₄ COO)] ₄ (1j)	39
2.1.2.2.	Darstellung von [(Ph ₂ PH)Ni(C ₂ H ₄ COO)] ₄	41
2.1.2.3.	Synthese oligomere Nickelacyclen des Typs 1 durch oxidative Addition von BSA an ligandstabilisierte Nickel(0)-zentren	43
2.1.2.4.	Synthese von [(<i>i</i> -Pr ₃ P)Ni(C ₂ H ₄ COO)] ₄ und [(Cy ₃ P)Ni(C ₂ H ₄ COO)] ₄	43

2.1.2.5. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$	46
2.1.2.6. Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_6$ (1o).....	47
2.1.2.7. Der Einfluss des Phosphanliganden auf die molekulare Architektur der entstehenden Nickelamacrocyclen.	50
2.1.2.8. Verhalten oligomerer nickelacyclischer Carboxylate in Lösung	53
2.1.2.9. Synthese von $[((\text{o-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n$	55
2.1.2.10. Der dimere Nickel(I)komplex $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2(\text{Mes}_2\text{P})_2\text{Ni}_2]$ als Nebenprodukt einer alternativen Synthese von $[(\text{Mes}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$	59
2.1.2.11. N-heterocyclische Carbene (NHC) als Liganden in nickelacyclischen Carboxylaten.	61
2.1.2.12. Darstellung von $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ und $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_2$	61
2.1.3. Neue nickelacyclische Carboxylate des Typs 2	66
2.1.3.1. Die Molekülstruktur von $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COO})]$ (2b)	67
2.1.3.2. Synthese und Charakterisierung von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COO})]$	68
2.1.3.3. Phosphane als Liganden in Verbindungen des Typs 2	71
2.1.3.4. Isolierung und Charakterisierung eines dbu-stabilisierten Nickelalactons vom Typ 2	75
2.1.3.5. Carbene als Liganden in Typ- 2 -Nickelacyclen.....	77
2.1.4. Umsetzungen zu nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 3	82
2.1.4.1. Der Nickelacyclus $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{---C}(\text{Me})\text{---C}(\text{Me})\text{---CH}_2\text{---COO})]$ (3b).....	83
2.1.4.2. Pyridin als Ligand in nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 3	86
2.1.4.3. Zur Regioselektivität der Kopplung von Isopren und CO_2 am $(\text{tmeda})\text{Ni}(0)$ -Rumpf	89
2.1.4.4. N-Heterocyclische Carbene aus Liganden in Nickelalactonen des Typs 3	93
2.1.4.5. Orientierende Untersuchungen zur Kopplung von 1,3-Dienen und CO_2 an $[(\text{IMes})_2\text{Ni}]$	96
2.1.5. Folgereaktionen nickelacyclischer Carboxylate.....	101
2.1.5.1. 8-Oxychinolylphosphinite als Liganden in Nickelacyclen des Typs 1 : Metallorganische Reaktionen zur Konstruktion höher aggregierter anorganischer Verbindungen	101
2.1.5.2. Diphosphanliganden mit Ferrocenrückgrat und ihre nickelorganischen Komplexe als Modellverbindungen für Intermediate bei der katalytischen Synthese von Acrylsäure aus Ethen und CO_2	111

2.1.5.3.	1,1-Bisdiphenylphosphinomethan als Ligand in nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 1 und ihre Modellfunktion für Intermediate der katalytischen Synthese von Acrylsäure aus Ethen und CO ₂	117
2.1.6.	Organische Synthesen mit nickelacyclischen Carboxylaten	130
2.1.6.1.	Umsetzungen mit organischen Disulfiden	130
2.1.6.2.	Umsetzungen von Typ-2-Nickelacyclen mit N-Bromsuccinimid (NBS)	133
2.1.6.3.	Umsetzungen von Bromstyrolen mit (2b).....	136
2.1.6.5.	Umsetzung von (2b) mit α -Halogencarbonylverbindungen	141
2.2.	Untersuchungen zur Kopplung von CO ₂ und ungesättigten Substraten am Palladium	149
2.2.1.	Untersuchungen am Komplex [dba ₃ Pd ₂].....	151
2.2.2.	Untersuchungen mit der Verbindung [(nb) ₃ Pd] (43).....	153
3.	Zusammenfassung	161
4.	Experimenteller Teil.....	171
4.1.	Arbeitstechnik	171
4.2.	Analytische Methoden.....	171
4.2.1.	NMR-Spektroskopie.....	171
4.2.2.	Infrarotspektroskopie	172
4.2.3.	Massenspektrometrie.....	172
4.2.4.	Elementaranalysen	172
4.2.5.	Gaschromatographie.....	172
4.2.6.	Röntgenstrukturanalysen	172
4.3.	Darstellung von Liganden	173
4.3.1.	Synthese von Diisopropyl-8-oxychinolylphosphinit (11).....	173
4.3.2.	Synthese von Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit (12)	174
4.4.	Darstellung von metallacyclischen Carboxylaten und Koordinationsverbindungen des Nickels	174
4.4.1.	Synthese von [(Mes ₂ DAD)Ni(C ₂ H ₄ COO)] (1d).....	175
4.4.2.	Synthese von “[dmp)Ni(2,3- η^2 -acrylsäure) ₂]” (5)	175
4.4.3.	Synthese von [(4-CH ₃ OOC-py) ₂ Ni(C ₂ H ₄ COO)] (1g).....	176
4.4.4.	Synthese von [(4-Me ₂ N-py) ₂ Ni(C ₂ H ₄ COO)] (1h)	176
4.4.5.	Synthese von [(Me ₃ P)Ni(C ₂ H ₄ COO)] ₄ (1n).....	177
4.4.6.	Synthese von [(Mes ₂ PH)Ni(C ₂ H ₄ COO)] ₄ (1k) und Bildung von [(Mes ₂ PH) ₂ Ni ₂ (Mes ₂ P) ₂] (8) als Nebenprodukt	177

4.4.7.	Synthese von $[(\text{o-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n$ (1q)	178
4.4.8.	Synthese von $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1r)	179
4.4.9.	Synthese von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_2$ (1s)	180
4.4.10.	Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(3,4\text{-}\eta^2\text{-hex-3-in})]$ (9)	180
4.4.11.	Synthese von $[(\text{dppe})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (2d)	181
4.4.12.	Synthese von $[(\text{dbu})_2\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (2e)	181
4.4.13.	Synthese von $[(\text{I}^t\text{Bu})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]_2$ (2f)	182
4.4.14.	Synthese von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]_n$ (2g)	183
4.4.15.	Synthese von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{-}\equiv\text{C}(\text{Me})\text{-}\equiv\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2\text{-COO})]$ (3i)	183
4.4.16.	Synthese von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2)]_2$ (10)	184
4.4.17.	Synthese von $[(\text{Diisopropyl-8-oxychinolylphosphinit})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1t)	185
4.4.18.	Synthese von $[(\text{Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1u)	186
4.4.19.	Synthese von $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_6(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2] \cdot \text{THF}$ (13)	186
4.4.20.	Synthese von $[(\text{dmf})_2\text{Ni}_2(\text{oxinat})_4] \cdot 2\text{DMF}$ (17)	187
4.4.21.	Äquimolare Umsetzung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ mit (12)	187
4.4.22.	Charakterisierung von $[(\text{dppf})_2\text{Ni}]$ (18)	187
4.4.23.	Synthese von $[(\text{d}^i\text{ppf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (19)	188
4.4.24.	Synthese von $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (20) und $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{acac})]$ (21)	189
4.4.25.	Umsetzung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ mit dppm und Bernsteinsäureanhydrid	190
4.4.26.	Umsetzungen von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1c) (bzw. $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{D}_4\text{COO})]$ (d4)-(1c)) mit dppm.	190
4.5.	Reaktionen nickelacyclischer Carboxylate mit organischen Substraten	192
4.5.1.	Umsetzung von $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (2b) mit N-Bromsuccinimid (NBS)	192
4.5.2.	Umsetzung von $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (2b) mit β -Bromstyrol	193
4.5.3.	Umsetzungen von Verbindungen der Typs 2 mit α -Halogencarbonylverbindungen	194
4.5.4.	Allgemeine Versuchsvorschrift	194
4.5.5.	Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(2'-naphtyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (34)	195
4.5.6.	Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(o,p-dichlorophenyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (35)	195
4.5.7.	Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(p-bromophenyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (36)	196

4.5.8.	Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(p-cyanophenyl)-5,6-dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-on (37)	196
4.5.9.	Synthese von 5,6-Diethyl-2-hydroxy-1,11,11-trimethyl-3-oxatricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]-undec-5-en-4-on (38)	197
4.5.10.	Synthese von 2-Hydroxy-1,5,6,11,11-pentamethyl-3-oxatricyclo[6.2.1.0 ^{2,7}]undec-5-en-4-on (39)	197
4.5.11.	Synthese von (2 <i>Z</i>)-2-Ethyl-3-(2-oxotetrahydrofuran-3-yl)pent-2-ensäure (40)	197
4.5.12.	Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-2 <i>H</i> -pyran-2-on (41)	198
4.5.13.	Umsetzung mit α -Bromisobutyrophenon	198
4.6.	Synthese der Palladiumverbindungen	198
4.6.1.	Synthese von [(tmeda)Pd(η^2 -dba)] (42)	198
4.6.2.	Synthese von [(d ⁱ ppf)Pd(nb)] (44)	199
4.6.3.	Synthese von [(d ⁱ ppf)Pd(2,3- η^2 -acrylsäure)] (45)	200
4.6.4.	Synthese von [(IMes) ₂ Pd] (46) ausgehend von [(nb) ₃ Pd] (43)	200
5.	Literaturverzeichnis.....	201

Anhang

Danksagung

Lebenslauf

Selbständigkeitserklärung

1. Einleitung

Kohlendioxid gehört zu den Molekülen, die wegen ihrer globalen Bedeutung besondere Beachtung finden. Einerseits schützt es als Bestandteil der Luft die Erde vor zu starken Temperaturschwankungen und hat dadurch erst das heute existierende Leben möglich gemacht. Andererseits könnte diese Schutzfunktion zu einer Gefahr entarten, wenn durch einen, sich weiter verstärkenden Verbrauch fossiler Brennstoffe der CO₂-Gehalt der Luft weiter steigt. Immerhin hat er sich bereits seit 1750 um etwa 31 % erhöht und beträgt heute 368 ppm ^[1]. Auch wenn im Einzelnen die Konsequenzen dieser Entwicklung nicht vorhersehbar sind und kontroverse Auffassungen über mögliche negative Auswirkungen auf das globale Klima bestehen, bleibt festzustellen, dass ein weiterer Anstieg des CO₂-Gehalts der Luft nicht im Interesse einer nachhaltigen Entwicklung liegt.

Das CO₂ der Luft hat aber noch eine andere wichtige Funktion: Es ist elementarer Baustein des Lebens. In der Photosynthese, einem in Jahrmlionen von der Natur perfektionierten Prozess, wird Kohlendioxid als *die* anorganische Kohlenstoffquelle zum Aufbau hoch organisierter, organischer Materie verwendet. In diesem Prozess, der sich aus einer Serie katalytischer Reaktionen zusammensetzt, werden aus Kohlendioxid und Wasser letztendlich Kohlenhydrate erzeugt.



Die für diese Reaktion notwendige Energie wird in der *Lichtreaktion* gewonnen, bei der aus Wasser und Sauerstoff unter Verwendung von Lichtenergie chemische Reduktionsäquivalente erzeugt werden. Für die Enzyme, die diese Reaktionen katalysieren, sind die Katalysatormetalle Mg, Mn, Fe von essentieller Bedeutung.

In der anschließenden katalytischen Dunkelreaktion werden diese Reduktionsäquivalente zur energieaufwendigen C-C-Bindungsknüpfung von CO₂ mit C-H-aciden Substraten mittels des magnesiumhaltigen Enzyms Rubisco verwendet. Die entstehenden Carbonsäuren werden dann weiter transformiert.

Andere Reaktionen in biologischen Systemen, in denen CO₂ unter C-C-Knüpfung umgesetzt wird, sind zum Beispiel biotinabhängige Umsetzungen, die durch Mg- bzw. Mn-Ionen aktiviert werden. Dabei wird CO₂ als Carbamat fixiert und auf C-H-acide Verbindungen übertragen. Allerdings wird der Ablauf dieser enzymatischen Reaktion bisher nicht verstanden. Das betrifft sowohl den CO₂-Fixierungs- als auch den Aktivierungs- und Übertragungsmechanismus.

Beim Vergleich mit den durch die Chemie entwickelten Methoden zur Verwendung von Kohlendioxid als Synthesebaustein für organische Verbindungen zeigt sich eine deutliche

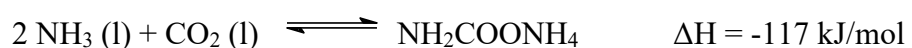
Diskrepanz zwischen den hoch entwickelten Prozessen in der Natur und der Nutzung des C1-Bausteins CO₂ in der Synthesechemie. Während uns die Natur tagtäglich vorführt, dass man CO₂ unter milden Bedingungen (normaler Druck/ normale Temperaturen) effizient als Kohlenstoffquelle nutzen kann, besteht auf Seiten der Synthesechemie ein Defizit an effizienten Synthesemethoden, um das reaktionsträge Kohlendioxid in organische Verbindungen einzubauen. Maßstäbe der Effizienz sind dabei Selektivität, Atomökonomie, katalytische Reaktionsführung bei hohen Umsatzzahlen, sowie originelle Transformation des CO₂ in dem Sinne, dass diese Reaktionen den herkömmlichen Synthesewegen, die andere Ausgangsstoffe verwenden, überlegen sind. Das Defizit an effizienten Synthesemethoden ist besonders gravierend bei den wichtigen C-C-Verknüpfungsreaktionen zum Aufbau organischer Verbindungen, in denen CO₂ als Synthesebaustein verwendet werden kann. Das Repertoire der zur CO₂-Transformation zur Verfügung stehenden Reaktionen zu erweitern bzw. diese zur Anwendungsreife weiterzuentwickeln ist also eine große Herausforderung an die moderne Chemie – auch unabhängig von der Möglichkeit zur Einsparung fossiler Kohlenstoffträger.

Im Folgenden soll nun exemplarisch der Stand von Forschung und Technik dargestellt werden.

1.2. Kohlendioxid als Synthesebaustein – eine Literaturübersicht zum Stand der Forschung

1.2.1. Reaktionen unter C-N-, C-O und C-H-Verknüpfung

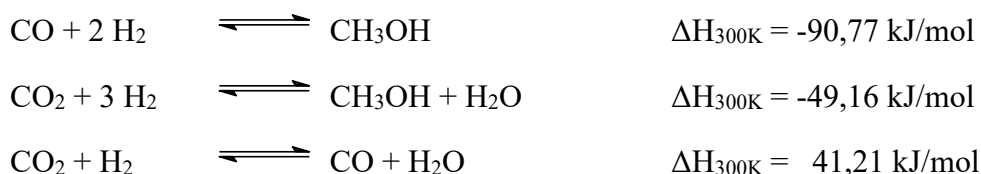
Die wichtigste Reaktion im technischen Maßstab ist zweifellos die Verwendung von CO₂ zur Harnstoffsynthese. Bei diesem etablierten Verfahren wird Ammoniak und CO₂ bei hohen Drücken und Temperaturen zu Harnstoff und Wasser (siehe Schema 1) umgesetzt ^[2]



Schema 1. Gleichgewichte in der Harnstoffsynthese.

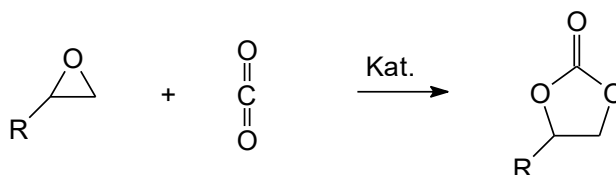
Die Weltjahresproduktion an Harnstoff betrug dabei im Jahre 2001 mehr als 100 Millionen ^[3] Tonnen. Da der produzierte Harnstoff aber größtenteils als Düngemittel zum Einsatz kommt, wird das in ihm fixierte CO₂ durch Hydrolyse verhältnismäßig schnell wieder freigesetzt.

Ein weiterer technischer Prozess, bei dem CO₂ von Bedeutung ist, ist die heterogen katalysierte Darstellung von Methanol ^[2,4,5] (Schema 2).



Schema 2. Methanolsynthese aus CO₂ und Synthesegas.

Bei dieser Hydrierung kommt CO₂ im Gemisch mit Synthesegas zum Einsatz (Schema 2). Unter anderen Reaktionsbedingungen liefert die Hydrierung von CO₂ auch CO, Methan (heterogen katalysiert) oder auch Ameisensäure und deren Derivate DMF und Ameisensäuremethylester (homogen katalysiert). Letztere entstehen bei Zusatz eines weiteren Eduktes (Dimethylamin bzw. Methanol).



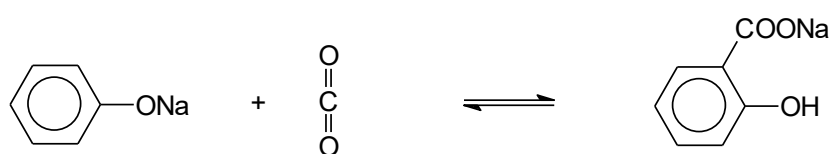
Schema 3. Darstellung cyclischer Carbonate aus CO₂ und Epoxiden.

Unter C-O-Verknüpfung verläuft die katalytische Umsetzung von CO₂ mit Epoxiden zu cyclischen Carbonaten ^[6], welche z.B. als Lösungsmittel Anwendung finden. Unter geänderten Reaktionsbedingungen bei Verwendung von Zinkkomplekkatalysatoren lassen sich auch Polymere mit Carbonateinheiten in der Polymerkette herstellen ^[7,8,9,10,11,12,13,14,15]. Die Weiterentwicklung dieser Epoxid/CO₂-Copolymerisation ist Gegenstand aktueller Forschung ^[16,17]. Allerdings wurde die für eine technische Anwendung notwendige Effizienz noch nicht ganz erreicht.

1.2.2. Reaktionen unter C-C-Verknüpfung

Von besonderem Wert für die Synthesechemie sind C-C-Verknüpfungsreaktionen, die zur Synthese von funktionalisierten organischen Stoffen mit mehr als einem Kohlenstoffatom unter Verwendung von CO₂ dienen.

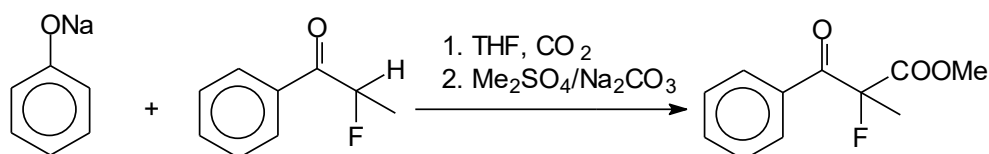
Von technischer Bedeutung sind dabei z.B. stöchiometrische Reaktionen wie die Kolbe-Schmitt-Synthese^[18,19] und analoge Reaktionen (Schema 4), bei der Alkaliphenolate mit CO₂ unter hohem Druck und hoher Temperatur zu substituierten Benzoesäuren umgesetzt werden. Die Umsetzung von Natriumphenolat liefert dabei als Produkt Natriumsalicylat, eine Vorstufe in der Aspirinsynthese.



Schema 4. Darstellung von Natriumsalicylat nach Kolbe-Schmitt.

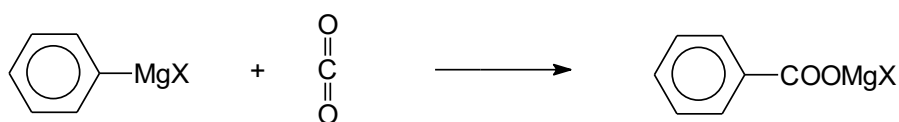
Bei Verwendung von Kaliumphenolat wird das Kaliumsalz der *p*-Hydroxybenzoesäure gebildet.

Neben ihrem Einsatz in der Kolbe-Schmitt-Synthese können Natriumphenolate bzw. davon abgeleitete Derivate auch zur CO₂-Übertragung auf C-H-acide Substrate verwendet werden^[20,21,22,23,24], wie in Schema 5 an einem aktuellen Beispiel aus der Arbeitsgruppe *Walther* veranschaulicht wird. Für diese Art von Reaktion eignen sich unter anderen auch Magnesiumverbindungen wie z.B. Mg-Endiamide^[25].



Schema 5. CO₂-Übertragung auf C-H-acide Substrate^[26].

Ein anderer, lange etablierter Reaktionstyp ist die Umsetzung von Organometallverbindungen der Hauptgruppen mit CO₂ zu den entsprechenden Carboxylaten, wie er in Schema 6 am Beispiel von Grignardverbindungen^[19] gezeigt ist.



Schema 6. Reaktion von CO₂ mit Grignardverbindungen.

Die oben beispielhaft aufgeführten Reaktionen verlaufen nicht katalytisch, dass heißt es werden vergleichsweise geringe Mengen CO₂ umgesetzt. Dennoch sind diese Reaktionen für die Synthesechemie von Bedeutung.

1.2.3. Aktivierung von CO₂ durch Übergangsmetalle

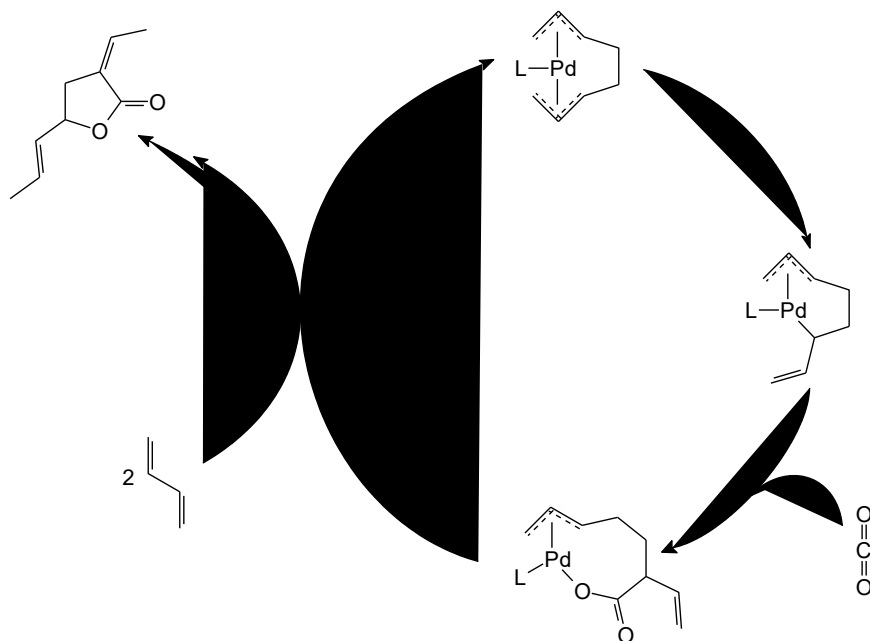
Eine Möglichkeit, das vergleichsweise reaktionsträge CO₂ nutzbar zu machen, ist dessen Aktivierung durch Übergangsmetalle, die die Aktivierungsenergie einer CO₂-Reaktion herabsetzen und die Reaktion somit beschleunigen können.

Dabei ist sowohl eine Vorkoordination des CO₂ an das Übergangsmetall (also die Bildung von CO₂-Komplexen), als auch eine Koordination des Substrates als aktivierender Schritt denkbar. Mitunter wird auch eine gleichzeitige Koordination von Substrat und CO₂ zur Aktivierung angenommen. Über die verschiedenen Möglichkeiten zur Aktivierung von CO₂ informieren einige Übersichtsartikel [27,28,29,30,31,32,33,34].

Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen, in denen CO₂ unter C-C-Bindungsknüpfung in organische Verbindungen eingebaut wird, sollen im Folgenden eingehender besprochen werden.

1.2.4. Katalytische CO₂-Aktivierung unter C-C-Bindungsknüpfung

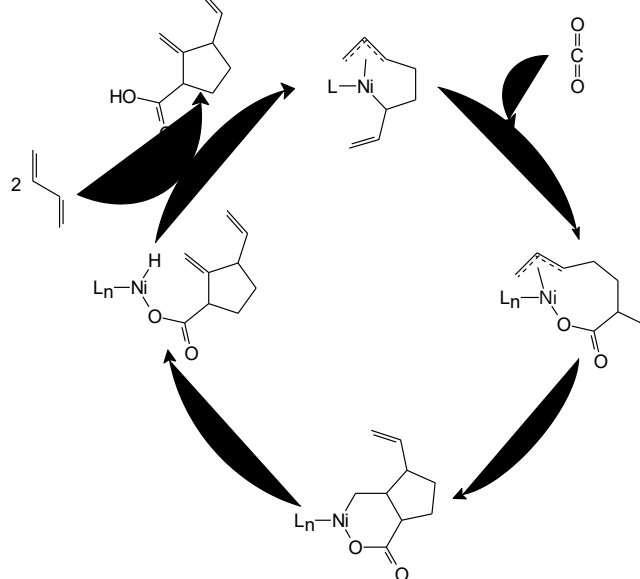
Selektiv verlaufende katalytische C-C-Knüpfungsreaktionen ausgehend von Kohlendioxid und organischen Substraten sind sehr selten. Eine Vorreiterrolle kommt dabei den Arbeiten von *Inoue et al.* zu Cooligomerisierungsreaktionen von CO₂ und ungesättigten Substraten am Palladium zu. Neben der Cooligomerisierung von Methylencyclopropanen und CO₂ [35] gelang auch die katalytische Synthese eines Lactons (Schema 7) aus Butadien und CO₂ [36].



Schema 7. Palladiumkatalysierte Cooligomerisierung von CO₂ und 1,3-Butadien.

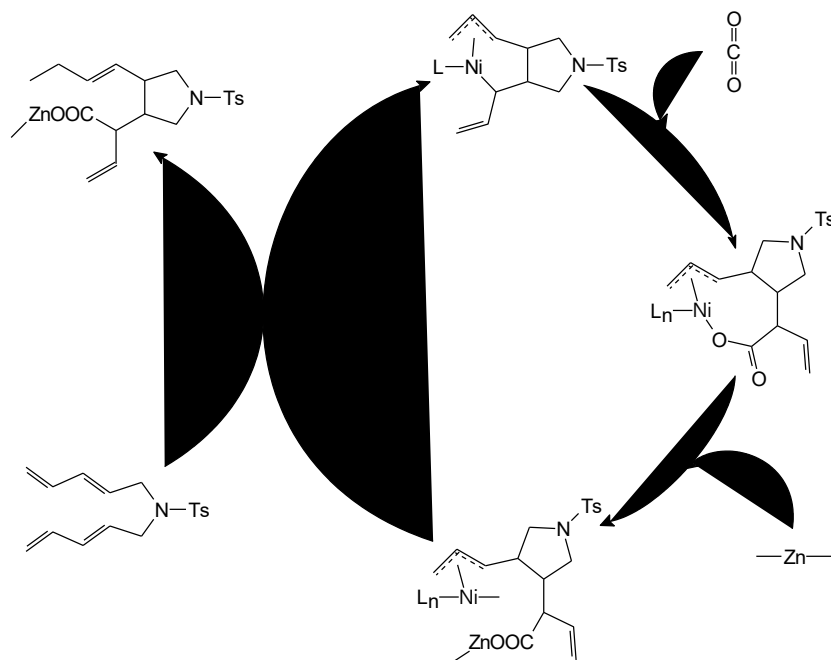
In nachfolgenden Arbeiten ^[37], unter anderem von *Behr* und *Keim* ^[38,39], später auch von *Dinjus et al.* ^[40,41,42] wurden durch Optimierung des Katalysators die Selektivität und Ausbeute der Reaktion gesteigert.

Eine weitere katalytische C-C-Knüpfungsreaktion für Butadien/CO₂ ist die von *Hoberg et al.* gefundene nickelkatalysierte Umsetzung ^[43]. Anders als bei der palladiumkatalysierten Reaktion entsteht hierbei eine Carbonsäure (Schema 8).



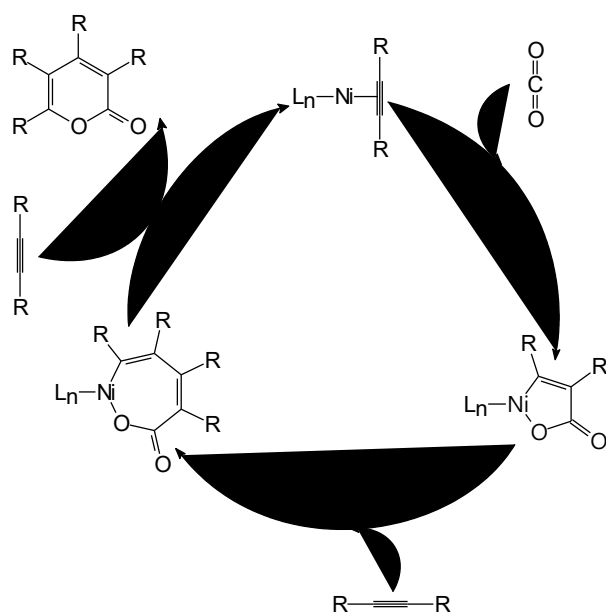
Schema 8. Nickelkatalysierte Cooligomerisierung von CO₂ und 1,3-Butadien.

In einer aktuellen Arbeit von *Mori et al.* ^[44] wird über eine weitere nickelkatalysierte Reaktion ausgehend von 1,3-Dienen, Kohlendioxid und zinkorganischen Verbindungen berichtet, wobei die einleitenden Schritte mit denen bei der nickelkatalysierten Umsetzung von CO₂ und Butadien identisch sind (Schema 9).



Schema 9. Nickelkatalysierte Umsetzung von Bis-1,3-Dienen mit CO₂ und Dimethylzink.

Ebenfalls nickelkatalysiert läuft eine Pyronsynthese aus zwei Alkinen und einem Kohlendioxid ab (Schema 10), wobei als Intermediate nickelacyclische Carboxylate auftreten.



Schema 10. Mechanismus der nickelkatalysierten Pyronsynthese.

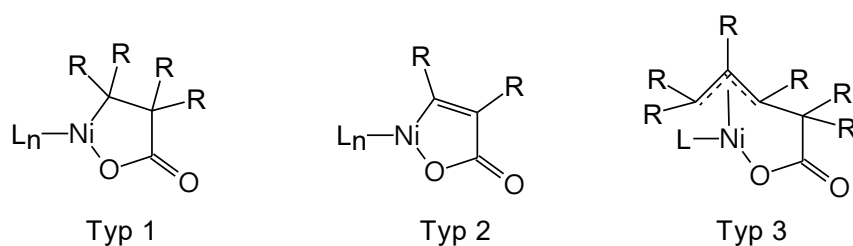
Diese Reaktion, die auch auf *Inoue et al.* ^[45] zurückgeht, wurde ^[46] und wird aktuell eingehend beforscht. *Walther* und *Dinjus* ^[47,48] gelang es, die grundlegenden Abläufe dieser Reaktion zu klären und sie zu einer hochselektiven homogen-katalytischen Reaktion auszubauen, die zu 99% das Pyron liefert. Mit den Arbeiten von *Tsuda et al.* ^[49,50] wurde das Substratspektrum stark erweitert und die nickelkatalysierte Pyronsynthese hielt Einzug in das Repertoire der organischen Synthese. So konnten z.B. polymere Pyrone ^[51,52] auf diesem Weg aufgebaut werden.

In jüngster Zeit wurden die Katalysatorsysteme von *Louie et al.* ^[53,54] durch den Wechsel von Phosphan- zu Carbenliganden weiter optimiert.

Die bei dieser Katalyse als Intermediate auftretenden nickelacyclischen Carboxylate und ähnliche Verbindungen, die durch stöchiometrische Kopplungen von Alkenen bzw. 1,3-Dienen mit CO₂ am Nickel(0)-Rumpf zugänglich sind, stellen interessante Verbindungsklassen für weitere Untersuchungen, sei es nun in Richtung ihrer Nutzung in der organischen Synthese oder auch hinsichtlich neuer Katalysen unter CO₂-Nutzung, dar.

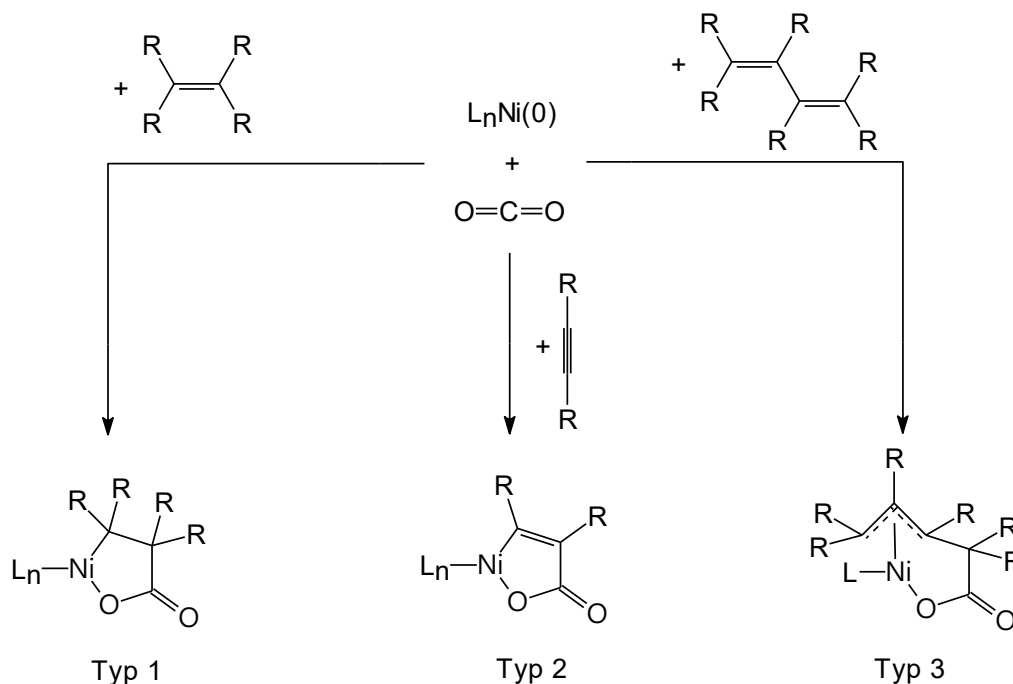
1.2.5. Nickelacyclische Carboxylate – ein stöchiometrischer Weg zur CO₂-Aktivierung

Unter dem Begriff nickelacyclische Carboxylate sollen hier (und in den folgenden Kapiteln) diejenigen Verbindungen zusammengefasst werden, die den in Schema 11 dargestellten Strukturen entsprechen.



Schema 11. Typen nickelacyclischer Carboxylate.

Dabei wird in drei verschiedene Typen unterteilt, die sich hauptsächlich durch die direkt ans Nickel gebundenen Kohlenstoffatome unterscheiden. Während bei Verbindungen des Typs **1** ein sp³-hybridisiertes Kohlenstoffatom an das Nickelzentrum koordiniert, ist dieses Kohlenstoffatom bei Verbindungen des Typs **2** an einer C-C-Doppelbindung beteiligt, also sp²-hybridisiert. Im Fall der Verbindungen des Typs **3** ist eine Alleneinheit (meist in der η³-Allylform) ans Nickel gebunden. Alle drei Verbindungstypen sind durch eine oxidative Kopplung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Alkene, Alkine, 1,3-Diene) mit CO₂ ^[55,56,57] am Nickel(0)-Zentrum zugänglich, wie in Schema 12 gezeigt ist.



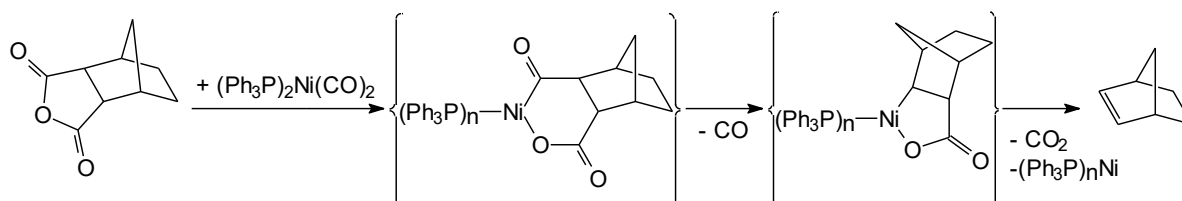
Schema 12. Nickelvermittelte Kopplung von CO_2 und ungesättigten Substraten.

Dieser Reaktionstyp der oxidativen Kopplung von ungesättigten Verbindungen mit CO_2 ist aber auch auf andere Substrate, wie Aldehyde ^[58,59], Imine ^[60,61] und 1-Azadiene ^[62], anwendbar.

Im Folgenden soll eine kurze Einführung in die Chemie der Verbindungen **1-3** gegeben werden.

1.2.6. Nickelacyclische Carboxylate des Typs 1

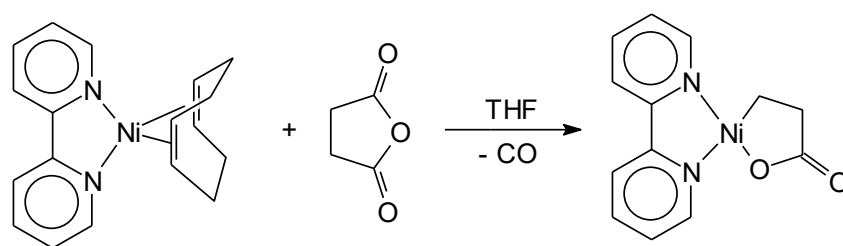
Ihre erste Erwähnung fanden Verbindungen des Typs **1** im Jahre 1971 in einer Arbeit von *Trost et al.* ^[63], in der $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ genutzt wurde, um aus cyclischen Carbonsäureanhydriden Alkene darzustellen. Als ein Intermediat dieser Reaktion wurden nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** postuliert (siehe Schema 13).



Schema 13. Nickelassistierte Synthese von Alkenen nach *Trost et al.* .

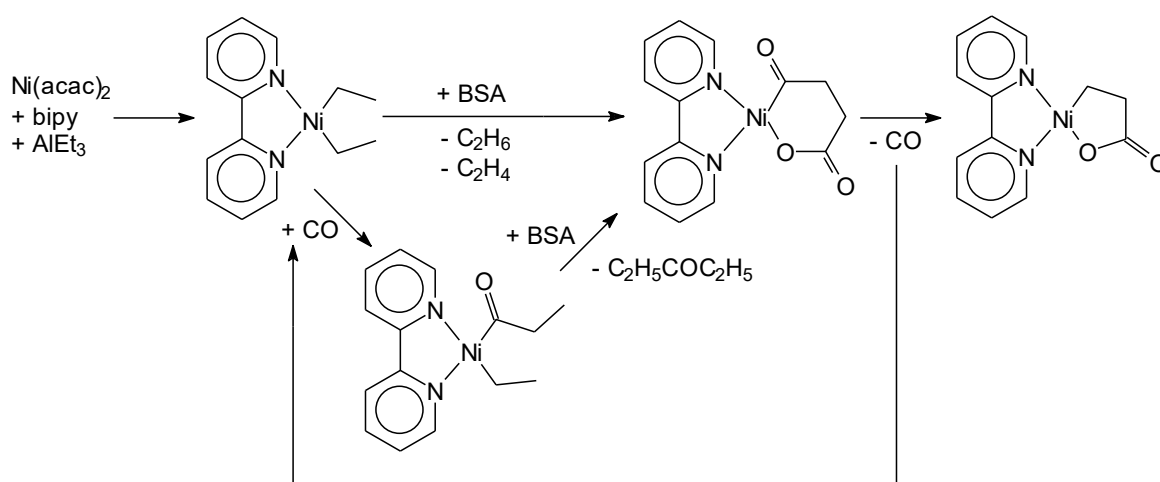
Die Reaktion läuft dabei im ersten Schritt unter oxidativer Addition des Anhydrids ab. Dem schließt sich eine Eliminierung von CO und schließlich eine reduktive Entkopplung des Nickelalactons zu CO₂ und dem gewünschten Alken an. Diese Synthesestrategie zu Alkenen wurde später von anderen Arbeitsgruppen übernommen ^[64,65,66].

Auf eine ähnliche Umsetzung, allerdings mit [(bipy)Ni(cod)] als Nickel(0)-Komponente geht auch die in Schema 14 gezeigte, erstmalige Isolierung und Charakterisierung eines nickelacyclischen Carboxylates des Typs **1** durch *Uhlig, Fehske und Nestler* ^[67] im Jahre 1980 zurück.



Schema 14. Darstellung von [(bipy)Ni(C₂H₄COO)].

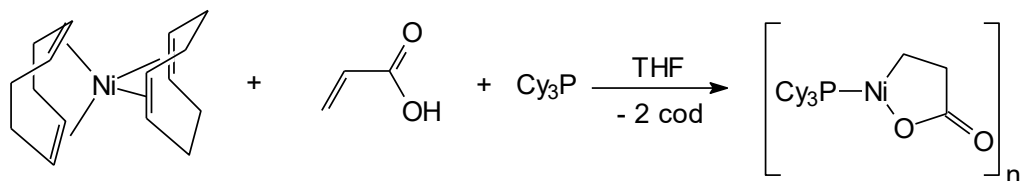
In Anlehnung an diese Synthesestrategie wurde später von *Walther et al.* ein Protokoll entwickelt, bei dem die für die oxidative Addition benötigte Nickel(0)-Spezies in situ aus Nickelacetylacetonat und Triethylaluminium generiert wird ^[68]. Parallel dazu wird das nach erfolgter oxidativer Addition des Carbonsäureanhydrids freiwerdende CO zu Diethylketon umgesetzt, um eine Reinsertion zu unterdrücken und das Gleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben (Schema 15).



Schema 15. Darstellung nickelacyclischer Carboxylate nach *Walther et al.* .

Ein anderer Syntheseweg wurde von *Yamamoto et al.* ^[69] erstmals beschrieben, bei dem die oxidative Addition ungesättigter Carbonsäuren (hier Acrylsäure) an ligandstabilisierte

Nickel(0)-Fragmente genutzt wurde, um Verbindungen des Typs **1** herzustellen. Für diese Reaktion waren nur Phosphanliganden mit großem Kegelwinkel (z.B. Cy_3P) geeignet.

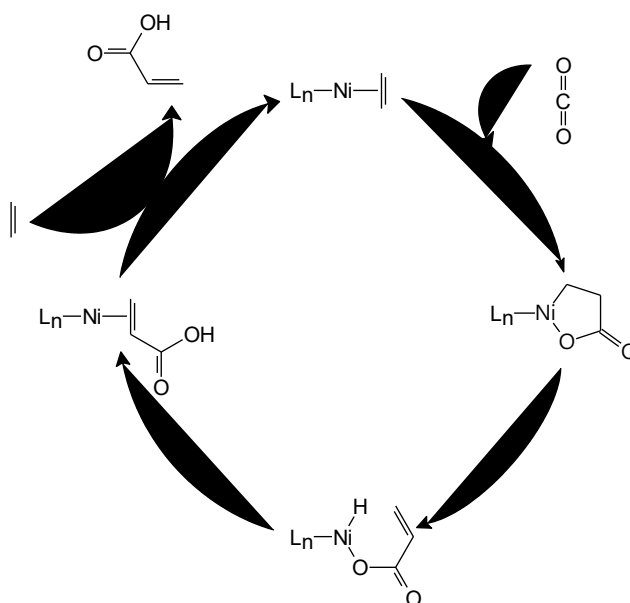


Schema 16. Darstellung eines Nickelalactones nach *Yamamoto et al.* .

Einen besonders einfachen Zugang zu neuen nickelacyclischen Carboxylaten des Typs **1** bieten auch Austauschreaktionen der Neutralliganden in bekannten Nickelalactonen durch andere Liganden ^[70].

Von besonderem Interesse ist jedoch die Darstellung von Verbindungen des Typs **1** durch die oxidative Kopplung von Kohlendioxid und Alkenen am Nickel(0)-Zentrum. Diese bereits in Schema 12 (siehe oben) dargestellte Reaktion wurde erstmals von *Hoberg et al.* im Jahre 1982 ^[46] beschrieben. Als geeignete Steuerliganden für diese Umsetzung haben sich in weiteren Untersuchungen stärker basische Phosphan- und Stickstoffdonorliganden erwiesen ^[71,72,73,74,75,76,77]. Nähere Einblicke zum Mechanismus der Kopplung liefern quantenchemische Rechnungen ^[78].

Diese Reaktion stellt den ersten Schritt einer hypothetischen, nickelkatalysierten Synthese ungesättigter Carbonsäuren aus Alkenen und CO_2 dar, wie in Schema 16 für eine denkbare Acrylsäuresynthese gezeigt ist.

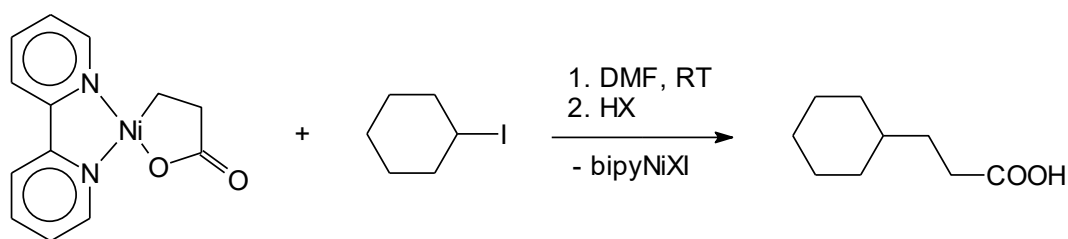


Schema 16. Mechanismus einer hypothetischen Acrylsäuresynthese aus CO_2 und Ethen.

Aber nicht nur im Hinblick auf mögliche Katalysen sind nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** von Interesse, sondern sie eignen sich auch als Synthone in stöchiometrischen Umsetzungen zur Synthese von Carbonsäurederivaten. Dabei zeichnen sich Nickelalactone vor allem durch die gebremste Reaktivität der Ni-C-Bindung aus, so dass viele funktionelle Gruppen in Substraten toleriert werden.

Ein wichtiger Reaktionstyp ist dabei die Insertion ungesättigter Substrate in die Ni-C-Bindung, wie sie beispielsweise für CO ^[69,72,77,79], CO₂ ^[77,79], R-NC ^[80,81] und Alkene ^[75,76] berichtet wurde.

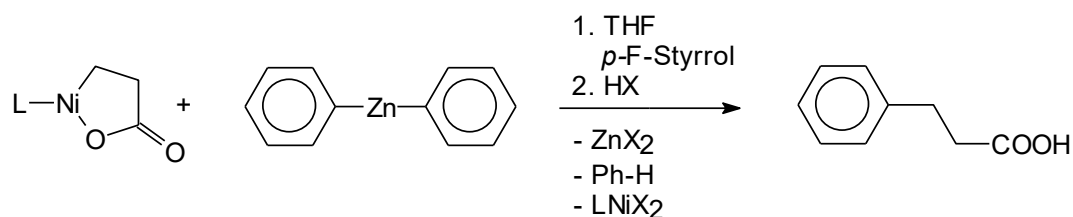
Wahrscheinlich über einen radikalischen Mechanismus läuft die Umsetzung mit Alkylhalogeniden ab (Schema 17) ^[68,82,83].



Schema 17. Umsetzung eines Nickelalactons mit Cyclohexyliodid.

Dabei muss meist ein Überschuss Alkylhalogenid eingesetzt werden, sofern nicht auf die Alkyl iodide zurückgegriffen wird. Die Selektivität und Ausbeute dieser Umsetzungen lässt sich auch durch den Zusatz von Manganioidid und die Verwendung von Ultraschall erhöhen. Dieser Reaktionstyp wurde beispielsweise zum Aufbau funktionalisierter Seitenketten an Steroiden genutzt ^[84,85].

Ebenfalls erfolgreich verlaufen Umsetzungen mit Zinkarylverbindungen ^[86] (Schema 18).

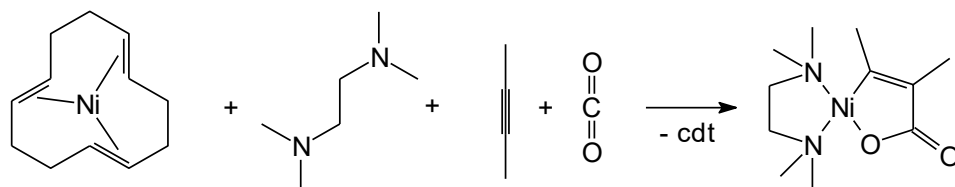


Schema 18. Umsetzung von Nickelalactonen mit Diarylzinkverbindungen.

Eine detailliertere Zusammenfassung der organischen Synthesen unter Nutzung nickelacyclischer Carboxylate des Typs **1** bietet ein Übersichtsartikel von *Echavarren* und *Castaño* ^[87].

1.2.7. Nickelacyclische Carboxylate des Typs 2

Anders als bei den Derivaten des Typs 1 existiert zu Verbindungen des Typs 2 nur *ein* präparativer Zugang, von Ligandaustauschreaktionen einmal abgesehen. Dieser, von *Hoberg et al.* erstmals 1982 beschriebene Syntheseweg ist die oxidative Kopplung von Alkinen und CO₂ am ligandstabilisierten Nickel(0)-Rumpf^[56].



Schema 19. Erstmalige Darstellung eines Nickelalactons des Typs 2 nach *Hoberg et al.* .

Obwohl Verbindungen des Typs 2 als potentielle, und in einigen Fällen auch tatsächliche Intermediate der oben beschriebenen Pyronsynthese (siehe Kapitel 1.2.4.) hochinteressant sind, wurden vergleichsweise wenige Derivate isoliert und charakterisiert. Bis heute existiert mit der, in der Arbeitsgruppe *Walther* isolierten Verbindung [(tmeda)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2a**)^[48] nur ein einziger durch Röntgenstrukturanalyse charakterisierter Vertreter dieser Verbindungsklasse.

Untersuchungen zu Ausbeute und Selektivität der Kopplung von verschiedenen Alkinen und CO₂ am Nickel in Anwesenheit verschiedener Liganden wurden zwar durchgeführt^[88,89], die entstandenen Nickelalactone jedoch nicht isoliert, sondern anhand der gebildeten Carbonsäuren nach erfolgter Hydrolyse charakterisiert. Auch zu dieser Kopplungsreaktion wurden quantenchemische Rechnungen publiziert^[90,91].

Eine nickelvermittelte Kopplung von Alkinen und CO₂ zu ungesättigten Carbonsäuren ist auch auf elektrochemischem Weg möglich^[92,93,94].

Obwohl auch Verbindungen des Typs 2 nützliche Synthone in stöchiometrischen Umsetzungen in der organischen Synthese sein könnten, liegen zu diesem Aspekt ihrer Chemie nur wenige Untersuchungen vor^[95,96].

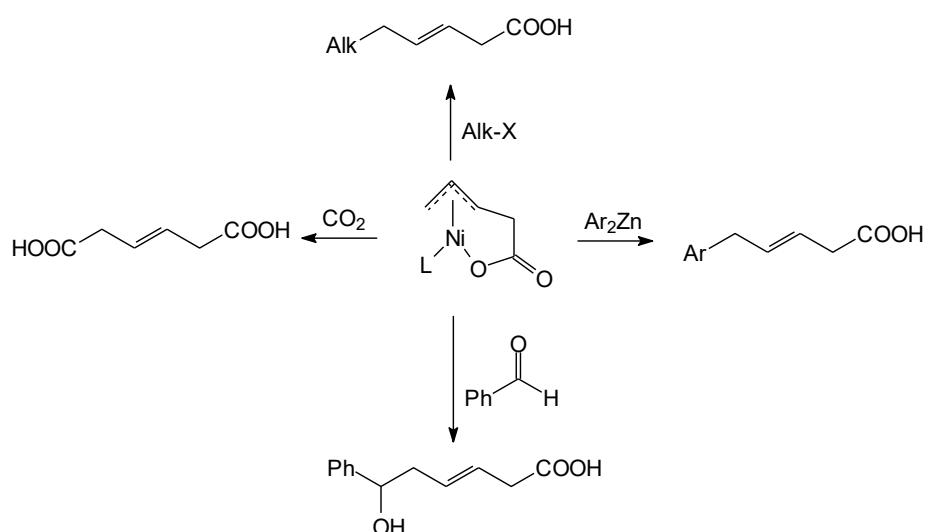
1.2.8. Nickelacyclische Carboxylate des Typs 3

Die erstmalige Synthese und Isolierung eines nickelacyclischen Carboxylates des Typs 3 gelang *Walther et al.*^[57] im Jahre 1982 durch oxidative Kopplung von CO₂ und 1,3-Dienen am Nickel(0)-Rumpf. Als Neutralliganden kamen hier tmeda und bipy zum Einsatz.

Die Verbindung $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_2\cdots\text{C}(\text{Me})\cdots\text{C}(\text{Me})\text{-CH}_2\text{-COO})]$ (**3a**), welche sich von 2,3-Dimethylbutadien ableitet, konnte ein Jahr später ebenfalls von der Arbeitsgruppe *Walther* ^[97] mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

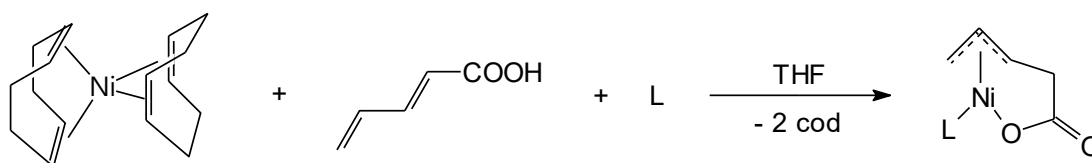
Weiterführende Untersuchungen beschäftigten sich unter anderem mit der Regioselektivität der Kopplung bei Verwendung unsymmetrisch substituierter Diene oder mit Ablösereaktionen der gebildeten Carboxylate, wobei auch Phosphane als Liganden zum Einsatz kamen ^[98,99,100,101].

Es wurden auch Untersuchungen zur Nutzung von Verbindungen des Typs **3** in der organischen Synthese durchgeführt. Dabei zeigten die Verbindungen ähnliche Reaktivitäten wie Derivate des Typs **1** (Schema 20) ^[68,96,102,103,104,105].



Schema 20. Anwendungen von Nickelacyclen des Typs **3** in der organischen Synthese.

In neueren Untersuchungen wurde von *Schulz* und *Dinjus* ^[106] ein neuer Syntheseweg zu Verbindungen des Typs **3** aufgezeigt (Schema 21), der durch die oxidative Addition einer Dientcarbonsäure an ein Nickel(0)-Zentrum eingeleitet wird.

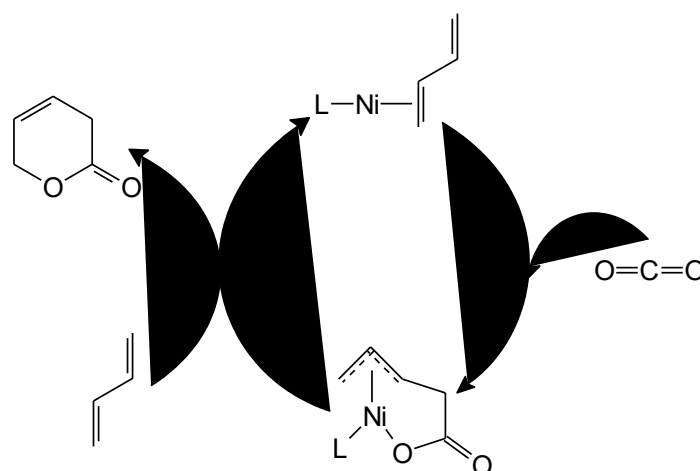


Schema 21. Synthese nickelacyclischer Carboxylate des Typs **3** nach *Schulz* und *Dinjus*.

Dem schließt sich die Insertion der Dieneinheit in die gebildete Ni-H-Bindung unter Ausbildung der Allylfunktion an. Bei diesen Untersuchungen konnte auch gezeigt werden, dass es mit speziellen Liganden gelingt, eine Umlagerung der Allyleinheit von der

η^3 -Allylstruktur in die η^1 -Allylstruktur zu erzwingen. Dieser Aspekt könnte die Anwendungsmöglichkeiten von Verbindungen des Typs **3** in der organischen Synthese vielleicht noch erweitern.

Ebenso wie Derivate des Typs **1** stellen auch solche des Typs **3** Intermediate hypothetischer, aber plausibler, nickelkatalysierter Reaktionen unter Nutzung von CO_2 dar. In Schema 22 ist beispielhaft der hypothetische Katalysezyklus einer δ -Lacton-Synthese gezeigt.



Schema 22. Mechanismus einer hypothetischen δ -Lacton-Synthese.

1.3. Problemstellung

Die bisher diskutierten Ergebnisse zeigen, dass das Potential nickelacyclischer Carboxylate der Typen **1-3** im Hinblick auf ihre Nutzbarkeit in der stöchiometrischen organischen Synthese, aber auch in Bezug auf neue katalytische Reaktionen unter Nutzung von Kohlendioxid bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist.

Um aber bei der Suche nach neuen Anwendungen dieser Verbindungen effizient vorgehen zu können, müssen über die Verbindungen selbst mehr Erkenntnisse gesammelt werden. Mit Blick auf die Literatur sind hier Defizite zu erkennen. So sind zahlreiche der isolierten Verbindungen nur spärlich charakterisiert. Außerdem wurden die Verbindungen der Typen **1-3** für viele organische Synthesen nicht isoliert, sondern in situ dargestellt, was die Interpretation einiger beobachteter Effekte erschwert, da bei solchen Umsetzungen neben dem postulierten Metallkomplex auch Nebenprodukte wie freigesetzte Liganden, vorliegen und im weiteren Verlauf wieder in die Reaktion eingreifen können.

Auch die Untersuchungen zum Einfluss unterschiedlicher Liganden auf die Stabilität und Reaktivität gebildeter Metallacyklen stehen noch am Anfang. Bisher kamen überwiegend Fünfringchelatabbildner mit Stickstoff- bzw. Phosphordonoratomen zum Einsatz.

Um das Studium des Ligandeeinflusses effizient betreiben zu können, ist es notwendig einen präparativ einfachen Zugang zu einer größeren Zahl nickelacyclischer Carboxylate der Typen **1-3** zu finden. Hier bieten sich Ligandaustauschreaktionen an, wenn es gelingt, Startverbindungen zu finden, welche über labil koordinierte Liganden verfügen. Das können z. B. pyridinstabilisierte Komplexe sein, von denen ein erster Vertreter vom Komplexotyp **1** ($[(\text{py})_2\text{NiC}_2\text{H}_4\text{COO}]$ (**1c**)) im Rahmen meiner Diplomarbeit ^[107] erstmalig hergestellt werden konnte.

Für die vorliegende Arbeit ergaben sich folgende Aufgabenstellungen:

- Es sollte untersucht werden, ob es möglich ist, stabile nickelacyclische Carboxylate des Typs **2** und **3** mit Pyridin als stabilisierende Liganden herzustellen und strukturell eindeutig zu charakterisieren
- Durch nachfolgende Umsetzungen mit anderen Neutralliganden L oder L-L sollte eine möglichst breite Palette von neuen Nickelacyclen des Typs **1-3** hergestellt werden, in denen die elektronischen und sterischen Eigenschaften der Liganden sowie die Bisswinkel der Chelatliganden L-L in möglichst weiten Grenzen variieren.
- Die gebildeten Nickelacyclen sollten auf ungewöhnliche Reaktivitäten untersucht werden. Durch die umfassende Charakterisierung dieser Verbindungen - wenn möglich auch mittels Röntgenstrukturanalyse - sollten sich Korrelationen zwischen Struktur und Reaktivität auffinden lassen, die es erlauben, geeignete Komplexe für selektive Folgereaktionen auszuwählen. Dabei sollte aber nicht die Optimierung bekannter Umsetzungen mit nickelacyclischen Carboxylaten im Vordergrund stehen, sondern die Suche nach neuen Reaktionen, die für die organische Synthese funktionalisierter Carbonsäurederivate nutzbar sind.
- Ein weiterer Schwerpunkt sollten Untersuchungen zu Schlüsselschritten einer möglichen nickelkatalysierten Acrylsäuresynthese aus Ethen und CO₂ sein, insbesondere zur β -Hydrideliminierung aus Nickelacyclen des Typs **1**. Ziel war es, diesen Reaktionsschritt zu realisieren und dafür geeignete Steuerliganden zu finden, um Erkenntnisse darüber zu gewinnen, ob die Synthese von Acrylsäure über einen nickelaktivierten Weg möglich ist.

2. Spezieller Teil

2.1. Untersuchungen zu nickelacyclischen Carboxylaten der Typen 1-3

2.1.1. Ligandvariationen bei Verbindungen des Typs 1

Nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** können als Modellverbindungen oder als Intermediate nickelkatalysierter Reaktionen aufgefasst werden, in denen CO₂ aktiviert und unter C-C-Bindungsknüpfung in organische Verbindungen eingebaut wird. Als Beispiel soll hier die mögliche, bisher aber noch nicht realisierte Acrylsäuresynthese aus Ethen und CO₂ genannt werden (siehe Schema 16).

Während der erste essentielle Schritt bei dieser Katalyse - die oxidative Kopplung von Ethen und CO₂ an Nickel(0)-Zentren in Anwesenheit geeigneter Liganden – bereits realisiert werden konnte [45,71,72,73,74,75,76,77], stellen die nachfolgenden Teilschritte im postulierten Katalysemechanismus, die β -Hydrideliminierung und die anschließende reduktive Eliminierung von Acrylsäure Reaktionen dar, die bisher noch nicht verwirklicht werden konnten. Ob sie möglich sind, hängt entscheidend davon ab, ob Liganden gefunden werden können, die diese Reaktionen am Nickelzentrum aktivieren können.

Auf der Suche nach geeigneten Liganden, die solche Folgereaktionen ermöglichen, können theoretische Überlegungen oder detaillierte Rechnungen nur begrenzt weiterhelfen, weil die Systeme und die zu aktivierenden Reaktionen sehr komplex sind. Daher wurde in dieser Arbeit versucht, eine Serie von Nickelacyclen zu generieren und strukturell zu untersuchen, in der die Liganden möglichst breit variiert sind. Nachfolgende Reaktivitätsuntersuchungen sollten es dann möglicherweise erlauben, Zusammenhänge zwischen Struktur und Reaktivität aufzufinden, und jene Ligandeigenschaften zu identifizieren, welche Folgereaktionen von Verbindungen des Typs **1** aktivieren.

Da die Anforderungen an die Liganden bereits bekannt sind, die den *ersten* Schritt eines hypothetischen Katalysezyklus aktivieren (die Kopplung von CO₂ mit Ethen am Nickel(0)-Zentrum zum Nickelacyclus), sollte es dann auch möglich sein, gezielt nach Liganden zu suchen, die am geeignetsten sind, alle Teilschritte der Katalyse zu steuern. Das dürfte dann wahrscheinlich ein Kompromiss zwischen den möglicherweise unterschiedlichen Anforderungen für die verschiedenen Reaktionsschritte des Katalysezyklus sein. Als geeigneter Ausgangsstoff zur Synthese von nickelacyclischen Carboxylaten mit unterschiedlichen Liganden hat sich die Verbindung [(tmeda)Ni(C₂H₄COO)] (**1a**) erwiesen, deren bekannte Aufbaureaktion [108] noch einmal im Detail untersucht wurde.

2.1.1.1. Bildung einer dinuklearen Ni(I)-Verbindung als Nebenreaktion bei der Synthese von $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1a**)

Der Ausgangskomplex $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1a**) lässt sich durch oxidative Addition von Bernsteinsäureanhydrid an tmeda-stabilisierte Nickel(0)-Verbindungen darstellen. Das Primärprodukt dieser Addition reagiert in Gegenwart von überschüssigem Nickel(0)-Komplex unter Decarbonylierung zu olivgrünem (**1a**) weiter. Dieses wird durch Filtration von der roten Mutterlauge separiert, in welcher die bei der Reaktion gebildeten Carbonylkomplexe des Nickels enthalten sind (Schema 23).

In einigen Fällen lässt sich aus dieser Lösung durch Kristallisation ein weiteres Produkt in Form roter Nadeln gewinnen. Die Röntgenstrukturanalyse weist diese Substanz als die dinukleare Nickel(I)-Verbindung $[\{(\text{tmeda})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-CO})(\mu\text{-H})\}^+ \{\text{HOOC-C}_2\text{H}_4\text{-COO}\}^-]$ (**4**) aus. Das ermittelte Strukturmodell ist in Abbildung 1 dargestellt; Schema 23 zeigt seine Strukturformel.

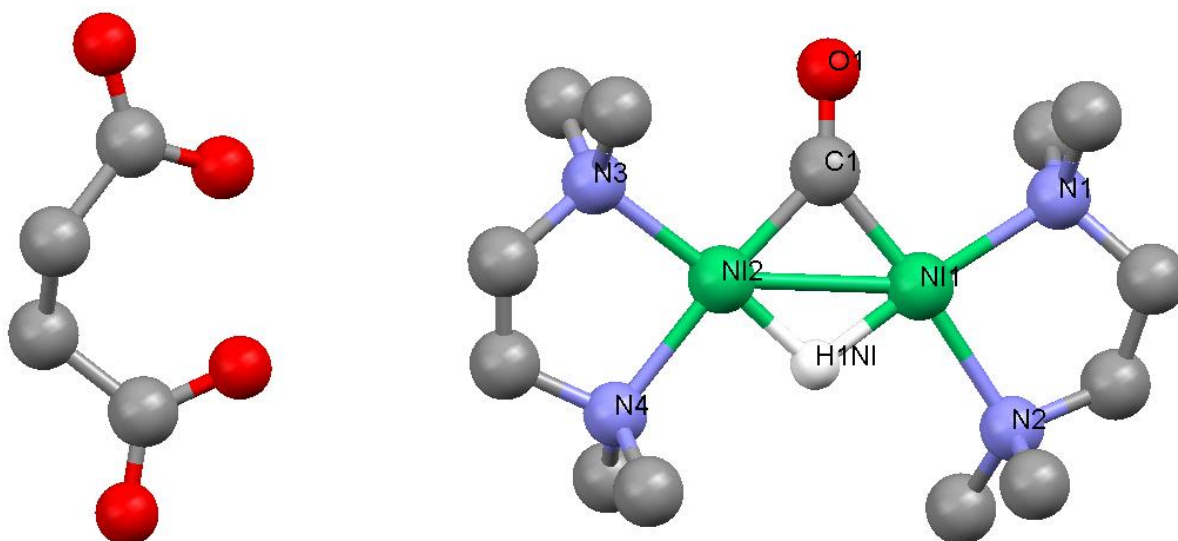
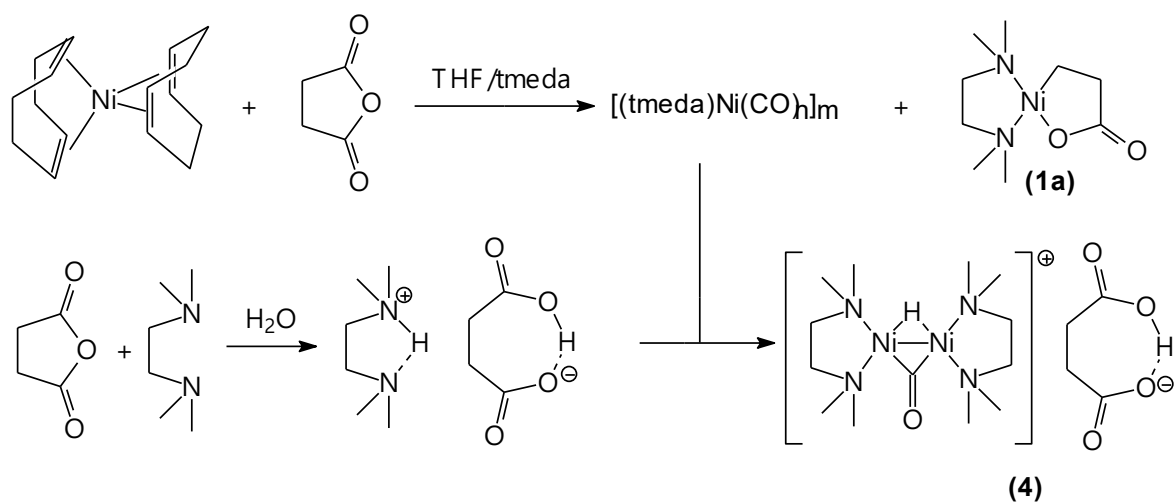


Abb. 1. Molekülstruktur des dinuklearen Ni(I)-Komplexes (**4**) (ohne H-Atome, mit Ausnahme von H1). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni1-Ni2 2,436(2), Ni1-C1, 1,807(10), Ni2-C1 1,806(9), Ni1-N1 1,990(8), Ni(1)-N2 2,051(8), Ni2-N3 1,988(9), 2,043(8), C1-O1 1,196(12), C1-Ni1-N1 98,4(4), N1-Ni1-N2 87,7(3), C1-Ni2-N3 98,4(4), N3-Ni2-N4 88,0(3), O1-C1-Ni1 137,4(8), O1-C1-Ni2 137,7(8).

Das Monokation der ionisch aufgebauten Verbindung besteht aus zwei, über eine Ni-Ni-Einfachbindung miteinander verbundenen Nickel(I)-Zentren, die zusätzlich von je einem tmeda-Chelatliganden umgeben sind. Eine CO-Brücke und ein verbrückender Hydridligand stabilisieren das System. Das Gegenion ist das Monoanion der Bernsteinsäure. Dieser

Verbindungstyp wurde in der Arbeitsgruppe *Walther* bereits früher isoliert – und zwar mit den Monoanionen der cis-Cyclohex-4-en- bzw. Cyclohexandicarbonsäure und dem gleichen Kation ^[109,110]. Vergleicht man die Abstände und Winkel des Monokations von **(4)** mit den publizierten Werten, sind erwartungsgemäß keine signifikanten Veränderungen zu bemerken. Ein möglicher Reaktionsablauf, der die Bildung von **(4)** erklärt, ist in Schema 23 wiedergegeben. Danach ist die Bildung von **(4)** auf die Anwesenheit von Wasserspuren in der Reaktionslösung zurückzuführen, die höchstwahrscheinlich über das zugesetzte tmeda eingeschleppt wurden (vergl. ^[110]).



Schema 23. Bei der Umsetzung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ mit Bernsteinsäureanhydrid entstehende Reaktionsprodukte und wahrscheinlicher Ablauf der Reaktion.

Das führt zur partiellen Hydrolyse des eingesetzten BSA unter Bildung von Bernsteinsäure, die in der Reaktionslösung aufgrund des Überschusses an tmeda wahrscheinlich in Form der entsprechenden Ammoniumsuccinate vorliegt. Eine oxidative Addition der „Bernsteinsäure“ bzw. der Ammoniumsuccinate an die in der Lösung vorliegenden Nickel(0)-Spezies unter Bildung eines Nickelhydrids, gefolgt von der Reaktion mit einem $\{(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CO})_n\}$ -Fragment führt anschließend zur dinuklearen Nickel(I)-Verbindung **(4)**. Essentiell für die Stabilität von **(4)** scheint die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen der Carbonsäure- und der Carboxylateinheit des Anions zu sein. Dadurch wird sowohl die Reaktion des protischen Wasserstoffatoms des Anions mit dem hydridischen Wasserstoffatom des Kations, als auch eine Koordination der Carboxylatfunktion an ein Nickelzentrum unterdrückt.

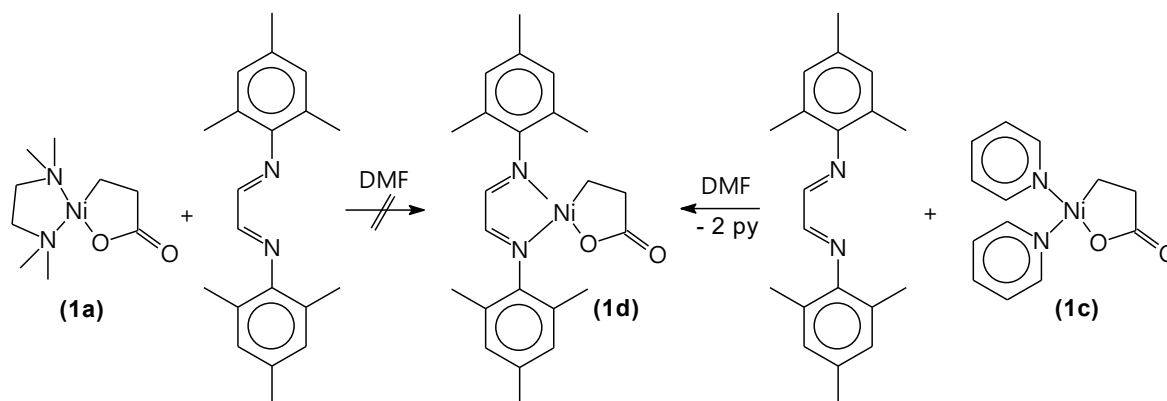
Somit stellt Verbindung **(4)** einen weiteren Vertreter dieser interessanten Verbindungsklasse dar und zeigt, dass dieser Verbindungstyp nicht auf Verbindungen mit Anionen, die sich von bicyclischen Carbonsäureanhydriden ableiten, beschränkt ist.

2.1.1.2. Verwendung eines 1,4-Diaza-1,3-dienes als Ligand

Bekanntlich stellen 1,4-Diaza-1,3-diene (DAD; 1,2-Diiminoethane) eine weit verbreitete Ligandklasse dar, die als Steuerliganden in vielfältigen Reaktionen Anwendung gefunden haben, unter anderen in der nickelkatalysierten Cyclooligomerisierung von Olefinen (z.B. [111]).

Versuche, diesen Ligandtyp als Steuerliganden in der oxidativen Kopplung von CO₂ und ungesättigten Substraten (Alkene, Alkine bzw. 1,3-Diene) einzusetzen, blieben bisher erfolglos. Es ist jedoch bekannt, dass die Einführung von DAD in nickelacyclische Carboxylate des Typs **3** zur Freisetzung einer 2,4-Diencarbonsäure führt. Dabei kann angenommen werden, dass ein essentieller Schritt dieser Ablösereaktion eine β -Hydrideliminierung ist [101]. Das macht 1,4-Diaza-1,3-diene auch als Liganden für Nickelacyclen des Typs **1** interessant. Es muss jedoch angemerkt werden, dass bis jetzt noch kein Nickelacyclus der Typen **1-3** mit einem 1,4-Diaza-1,3-dien isoliert werden konnte.

Eine Erfolg versprechende Strategie stellen hier Ligandaustauschreaktionen dar (Schema 24).



Schema 24. Bildungsreaktion von **(1d)**.

Während tmeda im Komplex [(tmeda)Ni(C₂H₄COO)]₂ (**1a**) [108] nicht durch Diazadiene substituiert werden konnte [112], gelang die Substitution von Pyridin im Komplex [(py)₂Ni(C₂H₄COO)] (**1c**) [107] in DMF mit N,N'-Dimesityl-1,4-diaza-1,3-dien. Dabei entstand augenblicklich ein tiefvioletter Niederschlag der Verbindung **(1d)**, die isoliert wurde. **(1d)** ist in nahezu allen organischen Lösungsmitteln schwerlöslich. Das FAB-Massenspektrum zeigt einen Peak mit Nickelisotopenmuster bei $m/z = 423$, was dem M^{+1} -Peak von [(Mes₂DAD)Ni(C₂H₄COO)] entspricht. Der Basispeak des Spektrums wird bei $m/z = 350$ beobachtet und entspricht der Masse des Fragments {(Mes₂DAD)Ni}⁺, welches sich durch Abspaltung der Propionateinheit bildet. Zur Absicherung der Identität von **(1d)** wurde zusätzlich ein hochaufgelöstes Massenspektrum (Micro-ESI in Methanol) der Verbindung

gemessen. Der hier gefundene Basispeak von $m/z = 445,1$ kann einem $[M+Na]$ -Fragment zugeordnet werden. Die Anlagerung von Natrium ist unter den gegebenen Anregungsbedingungen dabei nicht ungewöhnlich. Die als Mittelwert aus zehn Messungen ermittelte Molekülmasse beträgt 445,1405 g/mol, was gut mit dem berechneten Wert für $C_{23}H_{28}NaNiN_2O_2$ von 445.140197 g/mol übereinstimmt.

Im Infrarotspektrum (Verreibung in Nujol) wird die Resonanz der Carboxylatfunktion des nickelacyclischen Carboxylates bei $\nu_{as}(C=O) = 1628\text{ cm}^{-1}$ beobachtet und liegt somit in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich. Aufgrund der geringen Löslichkeit von **(1d)** konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren erhalten werden. Aus einer gesättigten Lösung in DMF werden bei -20 °C konnten jedoch einige, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete, blauschwarze Einkristalle isoliert werden. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 2 gezeigt. Sie weist Verbindung **(1d)** als ein DAD-stabilisiertes nickelacyclisches Carboxylat aus.

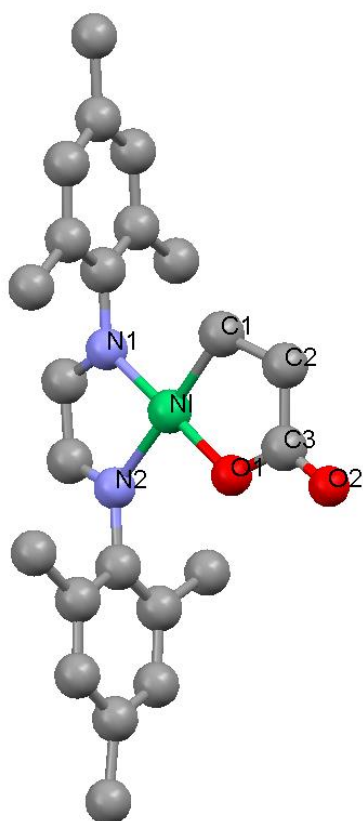


Abb. 2. Molekülstruktur der Verbindung **(1d)** (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,877(2), Ni-N2 1,982(2), Ni-C1 1,915(3), Ni-O1 1,834(2), C1-C2 1,500(4), C2-C3 1,507(4), C3-O1 1,307(4), C3-O2 1,221(4), N1-Ni-N2 82,28(9), N1-Ni-C1 95,29(11), N2-Ni-O1 95,24(9), C1-Ni-O1 87,15(11).

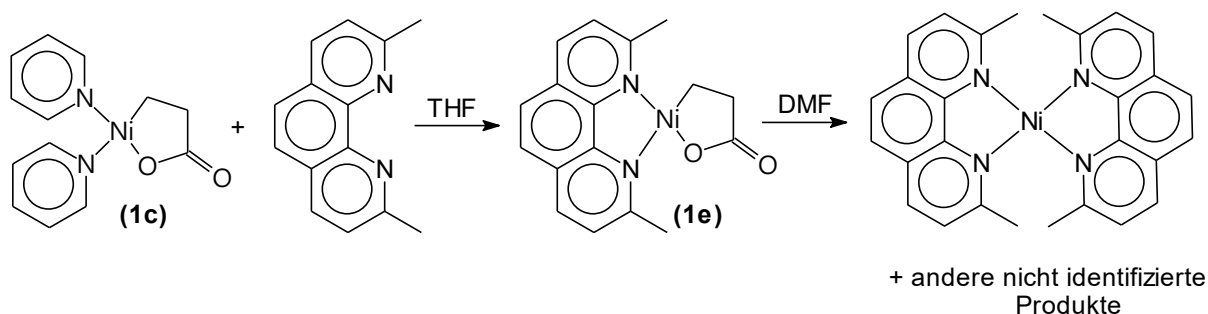
Das Nickelzentrum ist in einer nahezu idealen, quadratisch planaren Koordinationssphäre von den beiden N-Donoratomen des DAD-Liganden, sowie einem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom der Propionateinheit umgeben. Die Winkelsumme ums Nickel beträgt ca. 360 °. Der DAD-Ligand koordiniert mit beiden Iminstickstoffatomen an das Nickelzentrum und schließt dabei einen Winkel von 82,28° ein. Die beiden Ni-N-Abstände (Ni-N1 1,877 Å; Ni-N2 1,982 Å) sind auf Grund des unterschiedlichen trans-Einflusses des Sauerstoff- und des Kohlenstoffatoms unterschiedlich lang. Die Ni-C-Bindungslänge von 1,915 Å ist typisch für diese Art von Verbindungen ^[107,112,113]. Der Ni-O-Abstand von 1,834(2) Å ist signifikant kürzer als etwa im vergleichbaren bipy-Komplex [(bipy)Ni(C₂H₄COO)] (**1b**) (Ni-O 1,845(1) Å) und somit weist Verbindung (**1d**) den kürzesten Ni-O-Abstand ^[107,112,113] aller bisher strukturell charakterisierten Nickelacyclen des Typs 1 auf. Weiterführende Schlüsse, etwa auf die „Stärke“ der Ni-O-Bindung anhand der gefundenen Bindungsabstände sind allerdings nicht zulässig. Die Abstände der beiden Sauerstoffatome der Carboxylatfunktion zum Carboxylatkohlenstoff unterscheiden sich deutlich, wie es für eine einzähnig koordinierte Carboxylatgruppe zu erwarten ist. So entspricht der Abstand C3-O1 mit 1,307 Å einer etwas verkürzten Einfachbindung, während die Bindung zwischen C3 und O2 mit 1,221 Å eine leicht aufgeweitete Doppelbindung ist. Auch die übrigen Abstände und Winkel in der Propionatuntereinheit liegen in typischen Bereichen und unterscheiden sich nicht signifikant von denen in ähnlichen Nickelkomplexen des Typs 1.

Dass es sich bei dem tiefvioletten Rohprodukt um dieselbe Verbindung wie bei den Kristallen handelt, lässt sich durch eine Elementaranalyse belegen. Die gefundenen Werte (C 64,64 H 6,46 N 6,58 %) stimmen in befriedigender Näherung mit den berechneten (C 65,28 H 6,67 N 6,62 %) überein, lediglich der Wert für den Kohlenstoff zeigt größere Abweichungen.

Mit der Synthese von (**1d**) kann gezeigt werden, dass DAD-Liganden durchaus in der Lage sind, nickelacyclische Carboxylate des Typs 1 zu stabilisieren. Da (**1d**) aber extrem schwerlöslich ist, entzieht sich diese Verbindung einer Charakterisierung in Lösung und ist aus diesem Grund auch als Synthon für die Umsetzung mit organischen Substraten wenig geeignet.

2.1.1.3. Neocuproin als Ligand in Nickelacyclen des Typs 1

Neocuproin (2,9-Dimethyl-1,10-phenanthrolin = dmp) ist ein weiterer interessanter Ligand für Substanzen des Typs **1**. Aus Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe *Walther* ^[107] ist bekannt, dass dieser Ligand in der Lage ist, ein nickelacyclisches Carboxylat zu stabilisieren. Diese Verbindung $[(\text{dmp})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1e**) hat sich dabei aufgrund des höheren sterischen Anspruchs des Liganden als reaktiver als die analoge 2,2'-Bipyridylverbindung (**1b**) erwiesen. Während die bipy-stabilisierte Verbindung bei Raumtemperatur in DMF stabil ist, zersetzt sich (**1e**) langsam. Eines der Zersetzungsprodukte konnte als $[(\text{dmp})_2\text{Ni}]$ identifiziert werden ^[107] (Schema 25).



Schema 25. Zersetzungsreaktion von (**1e**) in DMF.

Da Verbindung (**1e**) nur in stärker polaren Lösungsmitteln wie DMF oder DMSO löslich ist, sich aber in DMF bei Raumtemperatur auch langsam zersetzt, war es bisher nicht gelungen, geeignete Kristalle für die Röntgendiffraktometrie zu erhalten. In Fortführung dieser Arbeiten konnten nun solche Kristalle aus einer bei ca. 20 °C frisch hergestellten Lösung von (**1e**) in DMF nach Zugabe von wenig Ethanol bei -20 °C erhalten werden. Das ermittelte Strukturmodell ist in Abbildung 3 dargestellt und zeigt, dass (**1e**) unter diesen Bedingungen in Form eines Ethanoladduktes erhalten wird.

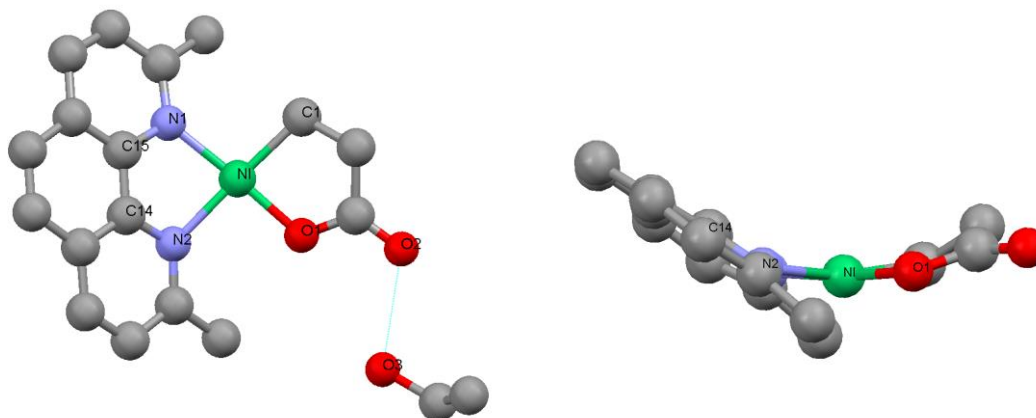


Abb. 3. Molekülstruktur von $[(\text{dmp})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ohne H-Atome) (zwei Perspektiven, rechts ohne Ethanol). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,919(3), Ni-N2 2,005(3), Ni-C1 1,932(4), Ni-O1 1,857(3), C1-C2 1,518(6), C2-C3 1,502(6), C3-O1 1,289(4), C3-O2 1,236(5), O2-O3 2,789(6), N1-Ni-N2 84,03(13), N1-Ni-C1 97,54(15), N2-Ni-O1 92,55(12), C1-Ni-O1 84,87(14).

Durch die Einführung der beiden Methylgruppen in 2- und 9-Position erhöht sich offensichtlich der sterische Druck des Liganden. Das führt dazu, dass die Ligandenebene N1N2C14C15 gegen die Koordinationsebene (N1NiN2) um etwa 29° gekippt und das Nickelatom etwa $0,7 \text{ Å}$ von der durch N1N2C14C15 definierten Ligandenebene entfernt ist. Außerdem werden auch längere Ni-N-Abstände beobachtet, wie ein Vergleich mit dem bereits bekannten Derivat $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1b**) zeigt (**1e**): Ni-N1 $1,919 \text{ Å}$ Ni-N2 $2,005 \text{ Å}$; (**1b**)^[113]: Ni-N1 $1,893 \text{ Å}$ Ni-N2 $1,953 \text{ Å}$).

Der gesteigerte Raumbedarf des Liganden in bzw. nahe der Koordinationsebene um das Nickel wirkt sich auch auf die vom Ethanol ausgebildete Wasserstoffbrücke aus. Das wird beim Vergleich mit den beiden anderen, bereits bekannten Alkoholaddukten von Nickelverbindungen des Typs **1** deutlich. So wird bei $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})\cdot\text{EtOH}]\cdot 0,5 \text{ py}$ ^[114] im Festkörper eine Wasserstoffbrücke vom Ethanol zum endocyclischen, deutlich basischeren Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion ausgebildet. Im Methanoladdukt $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})\cdot\text{MeOH}]$ ^[113] wird im Unterschied dazu über eine verzweigte Wasserstoffbrücke sowohl zum endocyclischen als auch zum exocyclischen Sauerstoff berichtet. Im Gegensatz dazu bildet der Ethanol in (**1e**) lediglich zum exocyclischen, weniger basischen Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke aus.

Beim Vergleich der drei Verbindungen ist zu erkennen, dass diese Unterschiede höchstwahrscheinlich auf den veränderten sterischen Anspruch der verwendeten

Neutralliganden in der quadratisch planaren Koordinationsebene um das Nickelzentrum zurückzuführen sind. Dabei ist natürlich die *cis*-Position zum endocyclischen Sauerstoff von entscheidender Bedeutung. Die Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}) \cdot \text{EtOH}] \cdot 0,5 \text{ py}$ trägt zwar die – in Summe – mit Abstand sterisch anspruchsvollsten Liganden, was zu einem um etwa 7 °kleineren Winkel O1NiN ($= 85,27^\circ$) als in den anderen beiden Substanzen führt. Da jedoch der in *cis*-Position zum O1-Sauerstoffatom befindliche Pyridinligand aus der Ebene herausgedreht ist, hat der Alkohol genug Raum um zum basischeren, endocyclischen Sauerstoffatom eine Wasserstoffbrücke auszubilden. Im Fall der bipy-Verbindung könnte das *o*-Wasserstoffatom des Liganden, welches sich in etwa in der Koordinationsebene des Nickels befindet, eine optimale Annäherung des Alkohols an den endocyclischen Sauerstoff erschweren. Dadurch könnte die verzweigte Wasserstoffbrücke, wie sie berichtet wurde, im Kristall erzwungen werden. Eine genauere Betrachtung der publizierten Molekülstruktur lässt aber auch eine andere Interpretation der mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten Daten zu. Mit Blick auf die Position des Sauerstoffatoms des Methanols ($1,6 \text{ \AA}$ über der Ebene O1C3O2 der Carboxylatfunktion) lässt sich schon aus geometrischen Gründen vermuten, dass die Wasserstoffbrücke ausschließlich zum endocyclischen, sp^3 -hybridisierten Sauerstoffatom ausgebildet wurde, da nur dieses Sauerstoffatom aufgrund seiner Hybridisierung über Orbitale verfügt, welche aus der Ebene O1C3O2 „herausragen“. Die bei der Strukturlösung bestimmte Position des Wasserstoffatoms der OH-Gruppe ist möglicherweise auf ein „Artefakt“ zurückzuführen. Darauf deutet auch der ungewöhnlich kleine Winkel C14-O3-H16 von $99,88^\circ$ im Methanol hin. Letztendlich kann jedoch nicht zweifelsfrei entschieden werden, welche Interpretation der Daten der tatsächlichen Bindungssituation in $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}) (\mathbf{1b}) \cdot \text{MeOH}]$ am nächsten kommt.

Ersetzt man die beiden *o*-Wasserstoffe am, dem bipy ähnlichen Phenantrolinligandengerüst durch Methylgruppen, so hat das deutlicheren Einfluss auf die ausgebildete Wasserstoffbrücke. Die Methylgruppe schirmt das endocyclische Sauerstoffatom so stark ab, dass der Alkohol nur zum weniger basischen exocyclischen O2 eine Wasserstoffbrücke ausbilden kann.

Da die Verwendung von Neocuproin zu einer Veränderung der Reaktivität des Nickelacycluses führt, wurde in Anlehnung an den hypothetischen Katalysecyclus zur Acrylsäuresynthese aus Ethen und Kohlendioxid auch das Verhalten von Nickel(0)-Verbindungen gegenüber Acrylsäure in Anwesenheit von dmp untersucht.

Setzt man *in situ* dargestelltes $[(\text{dmp})\text{Ni}(\text{cod})]$ mit zwei Äquivalenten Acrylsäure bei -20°C in THF um, so färbt sich die Lösung tiefrot und ein roter, amorpher Feststoff (**5**) scheidet sich

ab. In ungekühlten Teilen der Apparatur verfärbt sich die Lösung violett. Der rote Feststoff wird über eine gekühlte Schlenkfritte isoliert und bei $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Vakuum getrocknet. Eine Elementaranalyse legt nahe, dass die rote Verbindung aus einem dmp-Liganden, einem Nickelzentrum und zwei „Acrylsäure“-Liganden aufgebaut ist. Ob es sich dabei um zwei Acrylatliganden oder um zwei side on koordinierte Acrylsäureliganden handelt, kann aus diesen Daten (gefunden: C 58,96 H 4,85 N 7,35 % berechnet: für $[(\text{dmp})\text{Ni}(\text{acrylat})_2]$: C 58,72 H 4,44 N 6,85 % für $[(\text{dmp})\text{Ni}(2,3\text{-}\eta^2\text{-acrylsäure})_2]$: C 58,44 H 4,90 N 6,81 %) nicht entschieden werden.

Die Verbindung erweist sich als thermisch labil und zersetzt sich bei dem Versuch, ein NMR-Spektrum in $\text{d}_7\text{-DMF}$ bei Raumtemperatur aufzunehmen. Dabei bildet sich zunächst eine blauviolette Lösung, was auf die Bildung von $[(\text{dmp})_2\text{Ni}]$ hindeuten könnte. Später entsteht eine klare blassgrüne Lösung, aus der sich - wenn in geeigneten Konzentrationen gearbeitet wird - grüne Kristalle abscheiden. Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 4 wiedergegeben.

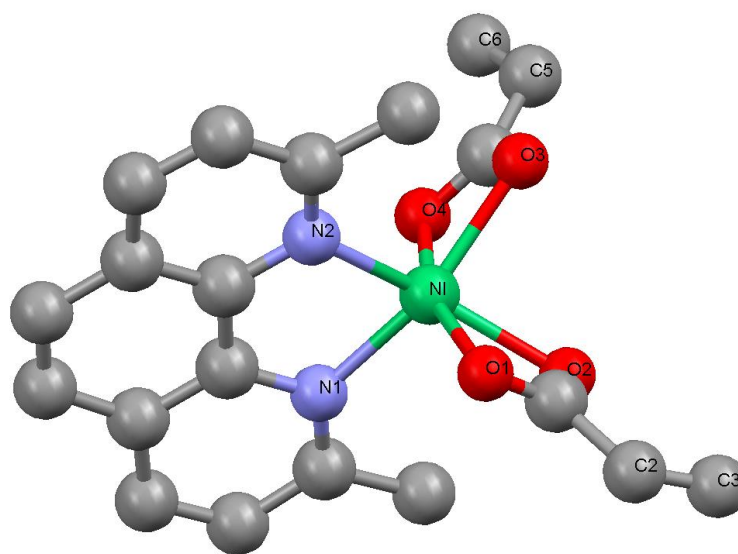
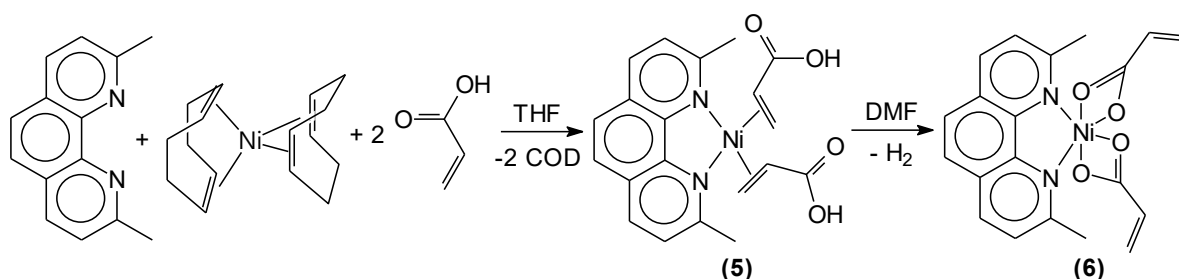


Abb. 4. Strukturmodell von $[(\text{dmp})\text{Ni}(\text{acrylat})_2]$ (ohne H-Atome) (**6**).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Ni-N1 2,072(3), Ni-N2 2,055(3), Ni-O1 2,099(3), Ni-O2 2,135(3), Ni-O3 2,156(3), Ni-O4 2,066(2), O1-C1 1,190(6), O2-C1 1,293(6), O3-C4 1,251(5), O4-C4 1,260(5), C1-C2 1,547(7), C2-C3 1,216(10), C4-C5 1,504(6), C5-C6 1,308(9), N1-Ni-N2 81,77(11), N1-Ni-O1 100,23(11), N2-Ni-O1 92,39(12), N1-Ni-O2 104,96(12), N1-Ni-O4 91,35(10), N2-Ni-O1 92,39(12), N2-Ni-O3 99,71(11), N2-Ni-O4 103,38(11), O1-Ni-O2 61,42(14), O1-Ni-O3 106,57(11), O1-Ni-O4 161,66(12).

Aus ihr geht hervor, dass es sich bei den grünen Kristallen um den Komplex $[(\text{dmp})\text{Ni}(\text{acrylat})_2]$ (**6**) handelt. In dieser Verbindung befindet sich das Nickel(II)-Zentrum in verzerrt oktaedrischer Koordinationssphäre und wird dabei von den vier Sauerstoffatomen der beiden Acrylatliganden und den beiden Stickstoffdonoren des dmp umgeben. Dabei führt der trans-Einfluss der Stickstoffatome zu einer Verlängerung der Ni-O-Bindung in Fall von O2 und O3 (Ni-O2: 2,135 Å; Ni-O3 2,156 Å; im Vergleich dazu: Ni-O1 2,099 Å; Ni-O4 2,066 Å). Die Acrylatliganden fungieren als Vierringchelatbildner und schließen einen Winkel von 61,41 (O1-Ni-O2) bzw. 61,99 ° (O3-Ni-O4) am Nickel ein, während der Winkel N1-Ni-N2, den die Stickstoffdonoratome des Fünfringchelatbildners dmp am Nickel einschließen, 81,77 ° beträgt. Die weiteren Abstände und Winkel zwischen den Atomen in dieser Verbindung liegen in normalen Bereichen. Lediglich der Abstand zwischen C2 und C3 ist mit 1,216 Å zu kurz für eine Doppelbindung, was aber höchstwahrscheinlich auf eine nicht aufgelöste Fehlordnung zurückzuführen ist.

Angeichts der Identität der durch Kristallstrukturanalyse aufgeklärten grünen Verbindung (**6**) und der thermischen Labilität sowie der Elementaranalysendaten der roten Vorläuferverbindung liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei dem primären Reaktionsprodukt (**5**) um $[(\text{dmp})\text{Ni}(2,3\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{H}_3\text{COOH})_2]$ handelt (Schema 26).



Schema 26. Bildungsreaktion von (**5**) und (**6**).

Ein endgültiger Strukturbeweis steht jedoch noch aus.

2.1.1.4. Darstellung nickelacyclischer Carboxylate des Typs 1 mit 4-substituierten Pyridinderivaten als Neutralliganden

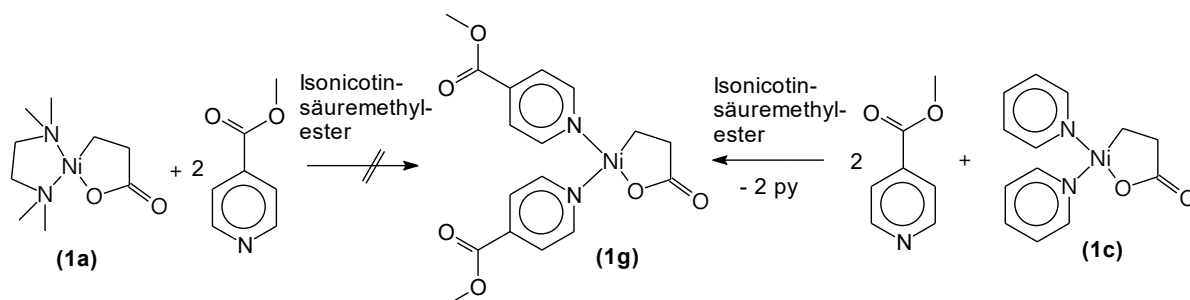
In vorangegangenen Arbeiten ^[107] in der Arbeitsgruppe *Walther* konnten nickelacyclische Derivate des Typs 1 mit Pyridin (**1c**) bzw. 4-Picolin (**1f**) als Neutralliganden synthetisiert und charakterisiert werden. Um den Einfluss von Neutralliganden auf die Stabilität von Verbindungen des Typs 1 systematisch zu untersuchen, sind diese Verbindungen von

erheblichem Interesse. Sie ermöglichen durch die Veränderung des Substituenten in 4-Position des Pyridinrings eine Variation der elektronischen Eigenschaften des Liganden ohne dabei den sterischen Anspruch des Liganden zu beeinflussen. Somit stellen nickelacyclische Carboxylate mit diesem Typ von Liganden möglicherweise wertvolle Verbindungen dar, um bestimmte messbare Größen (chemische Verschiebung von Signalen in NMR-Spektren, Lage der $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ im IR-Spektrum, Atomabstände und Bindungswinkel ermittelt durch Röntgenstrukturanalyse) mit dieser Veränderung der elektronischen Eigenschaften zu korrelieren. Mit Hilfe solcher Struktur-/Eigenschafts-Beziehungen sollte es anschließend leichter möglich sein, aus solchen Daten bei neuen Verbindungen auf ihre Stabilität oder Reaktivität zu schließen.

Um genügend Daten zu erhalten, wurde daher versucht, weitere 4-substituierte Pyridinderivate als Liganden in Nickelacyclen zu nutzen.

2.1.1.5. Isonicotinsäuremethylester als Ligand in Nickelacyclen des Typs 1

Es ist bekannt, dass es nicht möglich ist, einen mit Isonicotinsäuremethylester stabilisierten Komplex durch Ligandaustausch ausgehend von $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1a**) zu synthetisieren ^[107]. Deshalb wurde $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1c**) als Ausgangsstoff für den Ligandaustausch verwendet (Schema 27). Von Verbindung (**1c**) weiß man, dass sie sich aufgrund des fehlenden Chelateffekts der Liganden besser für Ligandaustauschreaktionen eignet als der tmeda-stabilisierte Komplex.



Schema 27. Bildungsreaktion von **1g**.

Da stärker basische Liganden stabilere nickelacyclische Carboxylate bilden, wurde Isonicotinsäuremethylester als Lösungsmittel eingesetzt, um das basischere Pyridin zu verdrängen. Der grüne Ausgangsstoff (**1c**) löst sich vollständig auf und die Lösung färbt sich rot. Um die Bildung von $[(\text{CH}_3\text{OOC-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1g**) zu begünstigen, wurde freiwerdendes Pyridin per Kälte destillation aus der Reaktionslösung entfernt. Zur Isolierung des Zielprodukts war es notwendig, der Lösung Diethylether zuzusetzen und sie dann auf

-20 °C zu kühlen. Bei dieser Temperatur kristallisiert dann über Nacht die Verbindung (**1g**) in orangeroten Nadeln. Diese wurden auf einer gekühlten Schlenkfritte gesammelt und mit wenig Diethylether gewaschen.

Um geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde aus THF umkristallisiert. In Abbildung 5 ist das daraus ermittelte Strukturmodell gezeigt.

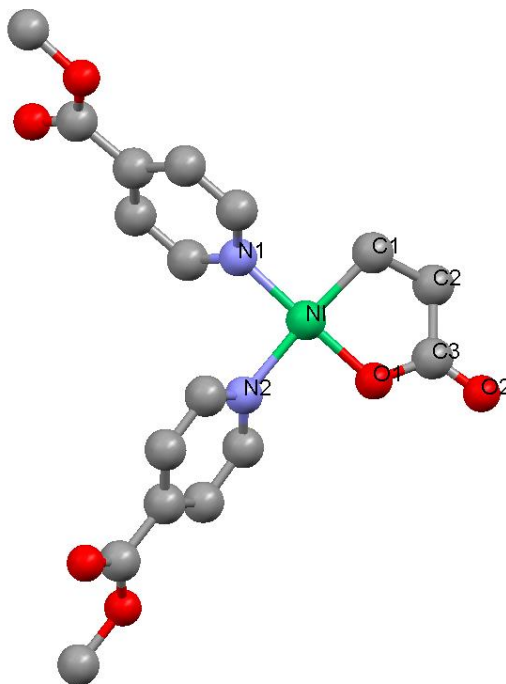
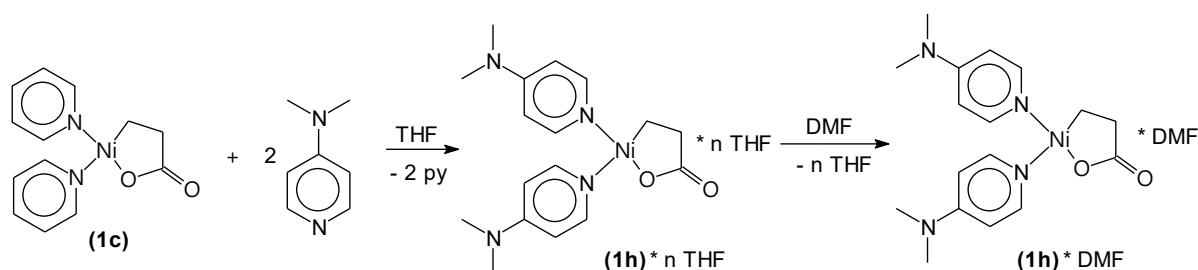


Abb. 5. Molekülstruktur von $(\text{CH}_3\text{OOC-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})$ (**1g**) (ohne H-Atome, kokristallisiertes THF nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,873(4), Ni-N2 1,998(5), Ni-C1 1,926(6), Ni-O1 1,852(4), C1-C2 1,522(8), C2-C3 1,513(8), C3-O1 1,302(7), C3-O2 1,220(7), Ni-N1-N2 92,43(19), N1-Ni-C1 92,3(2), N2-Ni-O2 89,03(18), C1-Ni-O1 86,5(2).

Vergleicht man die gefundenen Abstände und Winkel zwischen den Atomen in (**1g**) mit denen im analogen Pyridin- bzw. 4-Picolinkomplex ^[107], so werden keine signifikanten Veränderungen gefunden. Offensichtlich ist der Unterschied in der Basizität der Liganden nicht groß genug, um in der Molekülstruktur „sichtbare“ Veränderungen zu bewirken.

2.1.1.6. 4-Dimethylaminopyridin als Ligand

Mit der Synthese von **(1g)** war es gelungen, ein vergleichsweise wenig basisches Pyridinderivat – Isonicotinsäuremethylester – als Ligand zu verwenden. Auf der Suche nach einer Korrelation zwischen der Ligandbasizität und messbaren Größen des Nickelalactons (Signallagen im NMR, Bindungslängen ermittelt mit Röntgendiffraktometrie usw.) sollte nunmehr ein sehr basisches, 4-substituiertes Pyridin wie z. B. 4-Dimethylaminopyridin zur Stabilisierung eines Nickelkomplexes vom Typ **1** verwendet werden. Die Synthese der Verbindung $[(4\text{-Me}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1h**) gelingt problemlos durch Ligandaustausch (Schema 28).



Schema 28. Darstellung von **(1h)**.

Dazu wurden einer Suspension von **(1c)** in THF zwei Äquivalente 4-Dimethylaminopyridin zugesetzt, wobei zu beobachten war, dass der Ausgangsstoff langsam in Lösung ging und das Produkt auszufallen begann. In diesem Fall waren weder ein Überschuss an Ligand noch das Abdestillieren von freigesetzten Pyridin nötig, weil der neue Ligand auf Grund seiner höheren Basizität stärker an das Nickelzentrum bindet als Pyridin. Das so erhaltene Produkt enthält ca. 0,5 Moleküle THF pro Molekül **(1h)**, wie die NMR-Spektren zeigen. Diese Spektren sollen, zusammen mit denen von **(1g)** in Kapitel 2.1.1.7. diskutiert werden.

Aus einer Lösung von **(1h)** in DMF lassen sich bei -20°C grüne Kristalle der Zusammensetzung **(1h)*DMF** isolieren. Abbildung 6 zeigt die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur von **(1h)**.

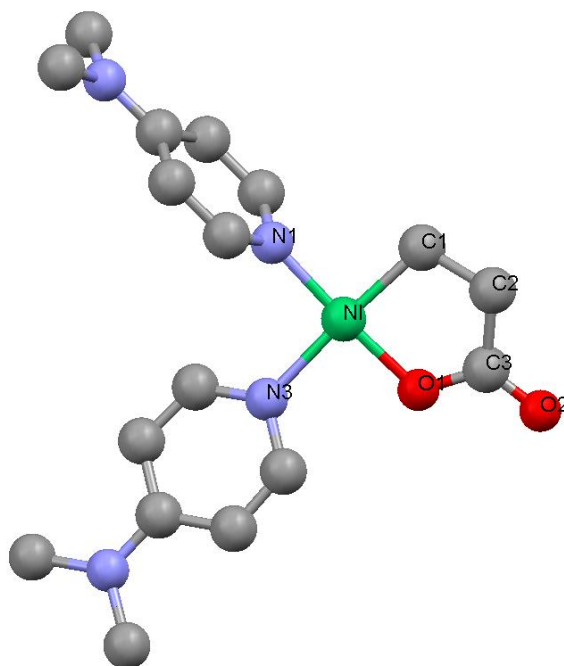


Abb. 6. Molekülstruktur von $[(4\text{-Me}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1h**) (ohne H-Atome, kokristallisiertes DMF nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,890(2), Ni-N3 2,012(2), Ni-C1 1,920(3), Ni-O1 1,867(2), C1-C2 1,529(4), C2-C3 1,509(4), C3-O1 1,299(4), C3-O2 1,234(4), N1-Ni-N3 93,56(10), N1-Ni-C1 90,22(12), N3-Ni-O1 89,81(9), C1-Ni-O1 86,37(11).

Vergleicht man die Atomabstände in der Verbindung (**1h**), mit denen von (**1c**), (**1f**) und (**1g**), so findet man, dass die meisten Bindungslängen praktisch keine Änderungen bei Veränderung der Ligandbasizität zeigen. Lediglich bei den Ni-O1-Abständen deutet sich möglicherweise eine Abhängigkeit von der Ligandbasizität an: Eine erhöhte Basizität der Liganden führt zu einer Bindungsaufweitung. Allerdings sind auch diese Veränderungen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht signifikant und könnten damit lediglich zufällig sein.

Nachfolgend sollen nun die NMR-Spektren der neu synthetisierten Verbindungen (**1g**) und (**1h**) besprochen werden.

2.1.1.7. Vergleichende Betrachtungen der NMR-Spektren nickelacyclischer Carboxylate **1** mit 4-substituierten Pyridinliganden

Bei der Suche nach einer Korrelation zwischen der Ligandbasizität und direkt messbaren Größen in den korrespondierenden Nickelacyclen **1** haben sich 4-substituierte Pyridinliganden als nützlich erwiesen, da es durch ihre Verwendung gelingt, elektronische und sterische Ligandeneinflüsse voneinander zu separieren. Während es, wie in den vorangegangenen

Kapiteln gezeigt, keine Korrelation zwischen Ligandbasizität und Abständen bzw. Winkeln in den Molekülstrukturen der korrespondierenden Komplexe gibt, wird eine solche bei Vergleich der ^1H -NMR-Spektren beobachtet. In Tabelle 1 sind die chemischen Verschiebungen der Wasserstoff- und Kohlenstoffatome der Propionatuntereinheit der verschiedenen Nickelalactone den Ligandbasizitäten (25 °C, H_2O) ^[115] gegenübergestellt.

Tabelle 1. Gegenüberstellung von NMR-Daten und Ligandbasizitäten.

	[(4-R-py) ₂ Ni(C ₂ H ₄ COO)]			
	R = MeOOC	R = H	R = Me	R = Me ₂ N
pK _s -Wert von 4-R-pyH ⁺ (25 °C, H ₂ O)	3,40	5,31	6,14	9,21
¹H-NMR				
δ(Ni-CH ₂) [ppm]	0,77	0,69	0,66	0,56
δ(CH ₂ -COO) [ppm]	1,86	1,84	1,83	1,79
¹³C-NMR				
δ(Ni-CH ₂) [ppm]	3,7	3,6	1,7	1,7
δ(CH ₂ -COO) [ppm]	38,2	38,1	38,3	38,2
δ(COO) [ppm]	186,2	186,8	187,0	187,1

Mit Blick auf die hier aufgeführten Daten erkennt man, dass es eine lineare Korrelation zwischen den Signallagen der beiden CH₂-Gruppen und der Basizität des eingesetzten Liganden gibt (siehe dazu auch Abb. 7). Dabei führt der Einsatz stärker basischer Pyridinderivate zu einer Hochfeldverschiebung der Resonanz der Ni-CH₂- und, wenn auch weniger ausgeprägt, der CH₂-COO-Gruppe.

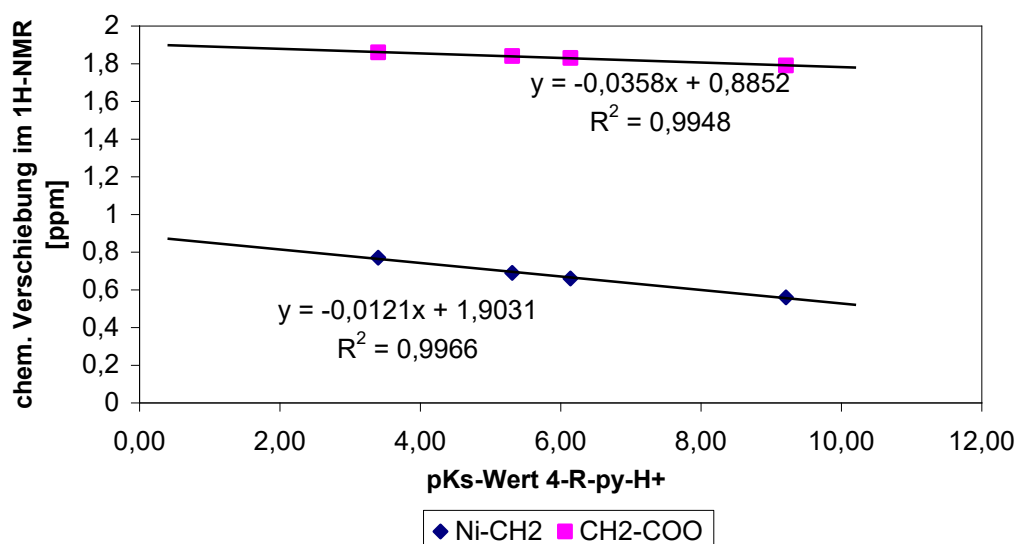


Abb. 7. Korrelation von Signallagen in den ^1H -NMR-Spektren mit der Ligandbasizität.

Bei Betrachtung der ^{13}C -NMR-Daten für die beiden CH_2 -Gruppen stellt man fest, dass die Resonanz der ans Nickel gebundenen CH_2 -Gruppe zwar eine tendenzielle Hochfeldverschiebung bei steigender Ligandbasizität zeigt, aber hier keine lineare Abhängigkeit beobachtet wird. Das Signal der anderen CH_2 -Gruppe wird durch die Veränderung nahezu nicht beeinflusst. Beim Signal der COO -Gruppe kommt es mit ansteigender Ligandbasizität zu einer leichten Tieffeldverschiebung.

Ergänzend ist zu sagen, dass alle in Tabelle 1 aufgeführten Signallagen sich in einem Bereich bewegen, der für nickelacyclische Carboxylate des Typs 1 typisch ist.

2.1.1.8. Die Molekülstruktur von $[(4\text{-H}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1i**)

Aus meiner Diplomarbeit ^[107] ist bekannt, dass sich die Verbindung $[(4\text{-H}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1i**) ebenfalls ausgehend von (**1c**) synthetisieren lässt. Während NMR- und IR-Spektren dieser Verbindung bereits vorlagen, war es bisher nicht gelungen, geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die Bestimmung der Festkörperstruktur ist jedoch gerade bei dieser Verbindung von Interesse, da sie aufgrund der primären Aminofunktion des Liganden zur Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken befähigt sein sollte. Diese sollten zum Aufbau supramolekularer Strukturen führen, deren Wasserstoffbrücken auch erste Hinweise liefern könnten, welche Verknüpfungen in Lösung möglich sind. Das ist eine prinzipiell wichtige Aussage, weil zunehmend besser bekannt wird, in welchem Umfang Wasserstoffbrückenbindungen metallorganische Reaktivitäten beeinflussen können (siehe dazu z.B. ^[116,117,118,119,120]).

Der Nickelacyclus $[(4\text{-H}_2\text{N-py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]\cdot\text{DMF}\cdot\text{THF}$ wurde durch Kristallisation der isolierten Verbindung (**1i**) aus einem Gemisch aus THF und DMF bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Form grüner Einkristalle erhalten, die für die Röntgendiffraktometrie geeignet waren. Abbildung 8 zeigt das dabei ermittelte Strukturmodell. Da sich Abstände und Winkel in diesem Molekül meist nur geringfügig von (**1c**) unterscheiden, sollen sie an dieser Stelle nicht näher diskutiert werden.

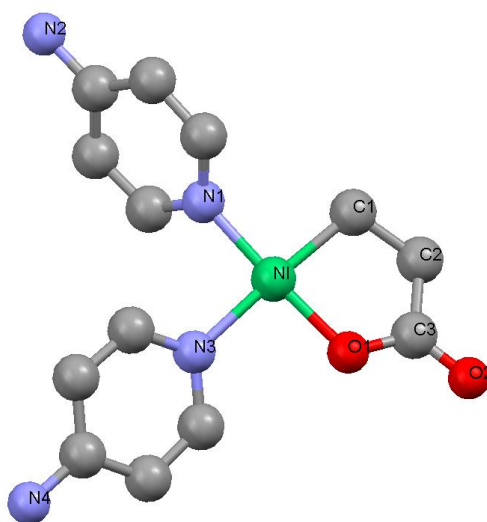


Abb. 8. Molekülstruktur von $[(4\text{-H}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1i**) (ohne H-Atome, cokristallisiertes THF und DMF nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ni-N1 1,885(3), Ni-N3 1,999(3), Ni-C1 1,915(3), Ni-O1 1,882(2), C1-C2 1,505(5), C2-C3 1,504(5), C3-O1 1,281(4), C3-O2 1,244(4), N1-Ni-N3 92,57(10), N1-Ni-C1 90,15(13); N3-Ni-O1 90,86(9), C1-Ni-O1 86,42(12).

Diskussionsbedarf besteht jedoch für das Wasserstoffbrückenbindungssystem, dass sich ausgebildet hat. Um dessen Struktur anschaulich zu erläutern, soll es im Folgenden, Schritt für Schritt, bei der Monomereinheit (Abb. 8) beginnend, aufgebaut werden.

Zunächst lagern sich zwei Monomereinheiten zu einem Dimeren zusammen (Abb. 9), wobei es zur Ausbildung je einer Wasserstoffbrücke zwischen der Aminogruppe (N4) des Liganden in trans-Position zu C1 und dem exocyclischen Sauerstoffatom O2 der benachbarten Monomereinheit kommt.

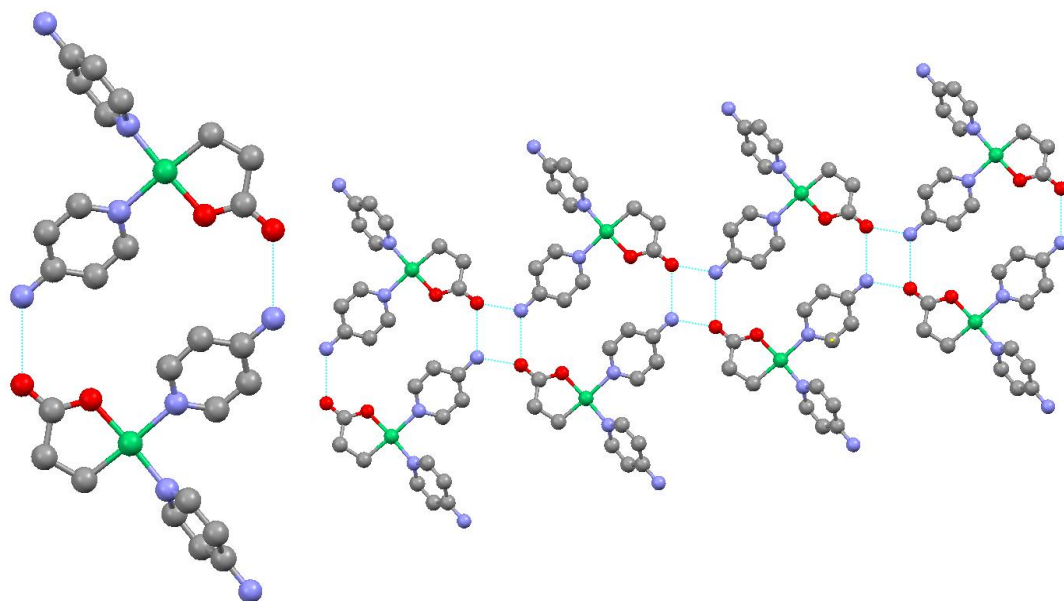


Abb. 9. Aufbau des Wasserstoffbrückensystems im Komplex $[(4\text{-H}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$, Bildung von dimeren Einheiten (links) und Strängen (rechts).

Im zweiten Schritt werden die Dimereinheiten zu Dimersträngen verbunden (Abb. 9), was durch die Ausbildung einer weiteren Wasserstoffbrücke von der Aminogruppe N4 zum exocyclischen Sauerstoffatom eines benachbarter Dimeren erreicht wird.

Die einzelnen Dimerenstränge stapeln sich nun übereinander, wobei sie um die Breite eines Monomeren versetzt angeordnet sind (Abb. 10). Die so gebildete Struktur erinnert dabei an eine Treppe mit „endlos“ langen Stufen, wobei die einzelnen „Treppenstufen“ aus Dimersträngen bestehen. Diese sind untereinander über die Aminogruppe N3 (des Pyridinliganden trans zum O1) verbunden.

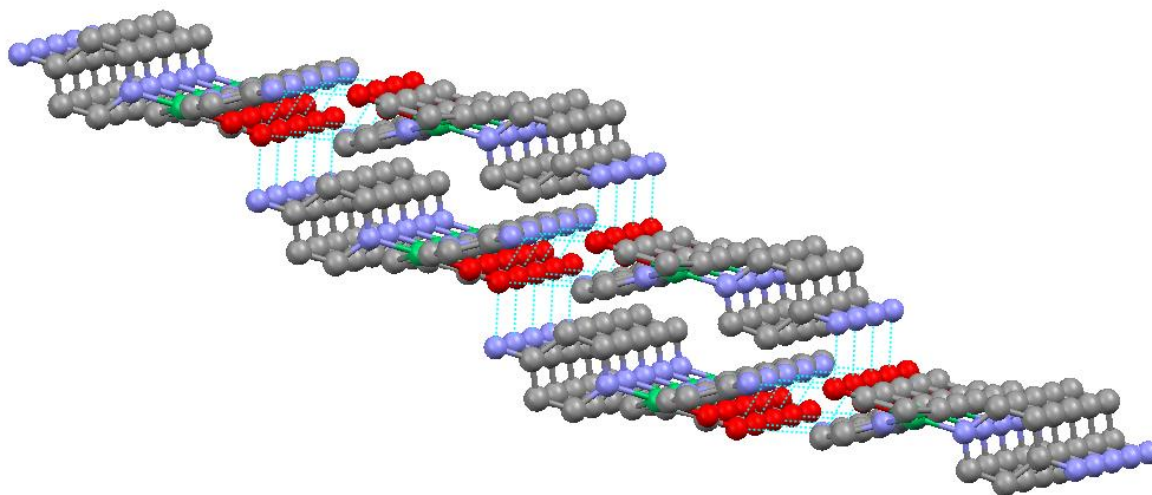
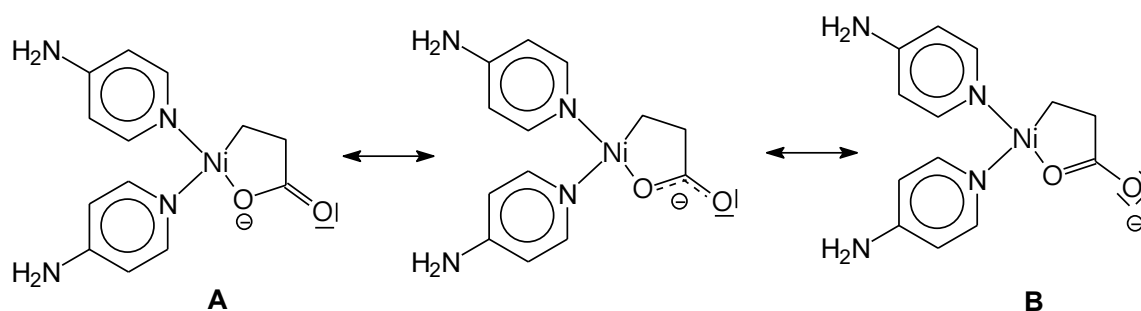


Abb. 10. Aufbau des Wasserstoffbrückensystems im Komplex $[(4\text{-H}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$, Verknüpfung von drei Dimerensträngen durch Wasserstoffbrückenbindungen.

Diese NH_2 -Gruppe tritt offensichtlich mit dem Sauerstoffatom O2 des benachbarten Strangs in Wechselwirkung. Obwohl der Kontakt N3-O2 kurz ist, lässt sich nicht eindeutig sagen, ob es sich hierbei ebenfalls um eine Wasserstoffbrücke oder aber nur um elektrostatische Wechselwirkungen handelt. Für eine elektrostatische Wechselwirkung spricht, dass das Sauerstoffatom O2, welches über zwei freie Elektronenpaare verfügen sollte, bereits zu zwei anderen Aminofunktionen je eine Wasserstoffbrücke ausbildet. Für eine dritte Wasserstoffbrückenbindung stünde demzufolge kein freies Elektronenpaar mehr zur Verfügung. Es gibt aber auch Indizien, die für eine weitere H-Brücke sprechen. So ist die Bindung O2-C3 mit 1,244 Å gegenüber vergleichbaren Verbindungen etwas aufgeweitet, die Bindung O1-C3 des endocyclischen Sauerstoffatoms zum Kohlenstoff der Carboxylatfunktion mit 1,281 Å jedoch leicht verkürzt, was auf eine stärkere Beteiligung der mesomeren Grenzstruktur B (Schema 29) schließen lässt.



Schema 29. Mesomere Grenzstrukturen von **(1i)**.

In dieser mesomeren Grenzstruktur B wäre der exocyclische Sauerstoff dann sp^3 -hybridisiert und es stünde somit ein drittes freies Elektronenpaar zur Ausbildung einer weiteren Wasserstoffbrückenbindung, zur Verfügung.

Vervollständigt wird das Wasserstoffbrückenbindungssystem durch eine H-Brücke zwischen der Aminogruppe N3 und dem Sauerstoffatom eines DMF-Moleküls. Dadurch ordnen sich die DMF-Moleküle ober- und unterhalb der von den Dimersträngen gebildeten Ebene an (Abb. 11).

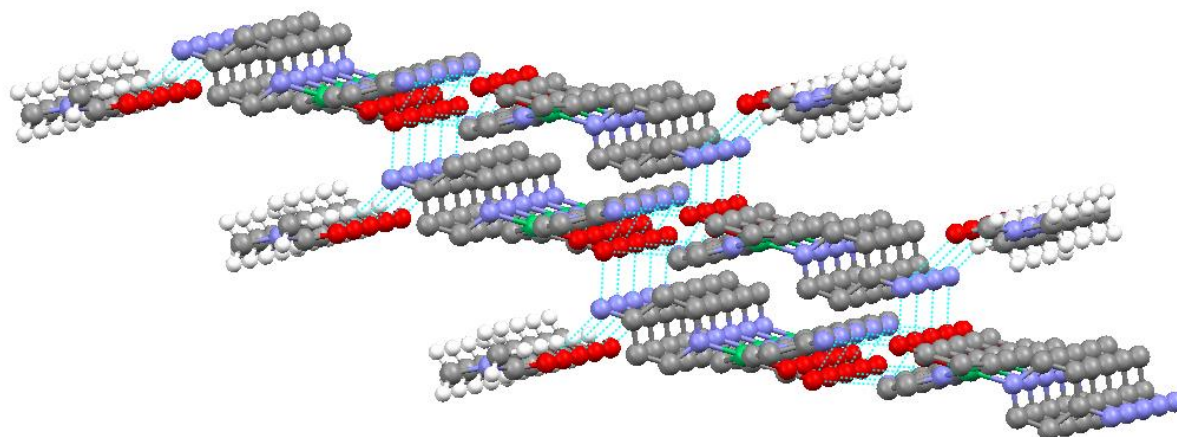


Abb. 11. Aufbau des Wasserstoffbrückensystems im Komplex $[(4\text{-H}_2\text{N-py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$, Einbindung von DMF ins Wasserstoffbrückenbindungssystem.

Die Ebenen selbst sind nicht untereinander verbunden, es bildet sich also ein zweidimensionales Netzwerk aus, in dem die Lücken zwischen den Schichten durch THF aufgefüllt werden.

Wie hier am Beispiel der Verbindung (**1i**) gezeigt wird, können nickelacyclische Carboxylate zum Aufbau supramolekularer metallorganischer Aggregate im Festkörper verwendet werden. Wenn es gelingt, durch geeignete Variation der Liganden Verbindungen des Typs **1** zu generieren, die auch in weniger polaren, aprotischen Lösungsmitteln löslich sind und auch dort stabile, definierte supramolekulare Aggregate bilden, stellt dieser Ansatz eine Möglichkeit dar, auch über direkte Ligandeffekte hinaus (sterischer Anspruch, Basizität) die Reaktivität nickelacyclischer Carboxylate zu steuern.

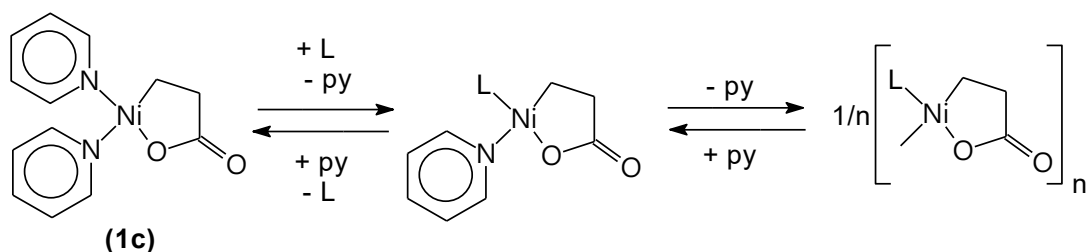
2.1.2. Oligomere nickelacyclische Carboxylate des Typs 1

Mit Blick auf die in der Literatur und in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen nickelacyclischen Carboxylate des Typs **1** kann zusammenfassend festgestellt werden, dass es sich bei diesen Verbindungen um mononukleare Nickelverbindungen in quadratisch planarer Koordinationssphäre handelt. Allerdings muss an dieser Stelle auch auf eine Ausnahme verwiesen werden. *Yamamoto et al.* beschreiben die Synthese von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n$ ^[69] ausgehend von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$, Acrylsäure und Cy_3P . Die Struktur dieser Verbindung wurde zwar nicht aufgeklärt, es wurde jedoch eine oligomere bzw. polymere Struktur postuliert. Auch für „verwandte“ Substanzklassen wie zum Beispiel nickelacyclische Carbonsäureamide ^[121], nickelacyclische Carbamate ^[122] bzw. palladacyclische Carboxylate ^[123] wurden bei Verwendung von einzähnigen Phosphan- bzw. Iminliganden oligomere Verbindungen isoliert und zum Teil mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

Mit diesem Vorwissen wurde versucht, stabile oligomere Nickelacyclen des Typs **1** zu synthetisieren und zu charakterisieren, da solche Assoziate eine gegenüber monomeren Spezies veränderte Reaktivität aufweisen sollten. Eine Synthese in Analogie zu dem von *Yamamoto et al.* verwandten Protokoll erschien wenig sinnvoll, da diese Reaktion auf Phosphanliganden mit sehr großem Kegelwinkel beschränkt ist. Grundsätzlich bieten sich zwei alternative Synthesestrategien an. Zum einen die Eliminierung der Pyridinliganden aus dem nickelacyclischen Carboxylat (**1c**); zum anderen die oxidative Addition von Bernsteinsäureanhydrid auf ein phosphanstabilisiertes Nickel(0)-Fragment. Es hat sich gezeigt, dass beide Wege erfolgreich beschritten werden können.

2.1.2.1. Oligomere Nickelacyclen des Typs 1 durch Ligandaustausch

Setzt man den Pyridinkomplex (**1c**) mit einzähnigen Phosphanliganden um, kann je nach eingesetztem Phosphan entweder ein mononuklearer Nickelacyclus mit je einem Phosphan- und einem Pyridinliganden oder aber ein oligonuklearer Nickelkomplex isoliert werden. Die dieser Reaktion zugrunde liegenden Gleichgewichte sind in Schema 30 dargestellt.



Schema 30. Gleichgewichte im System (**1c**)/einzähniges Phosphan.

Ob ein Oligomeres isoliert werden kann, scheint dabei neben der Lage der Gleichgewichte hauptsächlich von der (unterschiedlichen) Löslichkeit der drei Verbindungen abzuhängen. Ist die Verbindung mit dem gemischten Ligandsatz (L + py) in DMF gut löslich (und fällt nicht aus), ist es meist möglich, durch komplettes Abdestillieren des Lösungsmittels und damit auch des im Gleichgewicht unkoordiniert vorliegenden Pyridins, das Gleichgewicht zugunsten des Oligomeren zu verschieben. Anderenfalls werden mononukleare Verbindungen erhalten.

2.1.2.1. Darstellung von $[(\text{EtPh}_2\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1j**)

Setzt man den Pyridinkomplex (**1c**) mit einem Äquivalent EtPh_2P in DMF um und destilliert das Lösungsmittel bis zur Trockne ab, erhält man ein braunes zähes Öl. Nach Zugabe von Ether verfestigt sich dieses und es wird ein gelber Feststoff (**1j**) in 76%-iger Ausbeute isoliert.

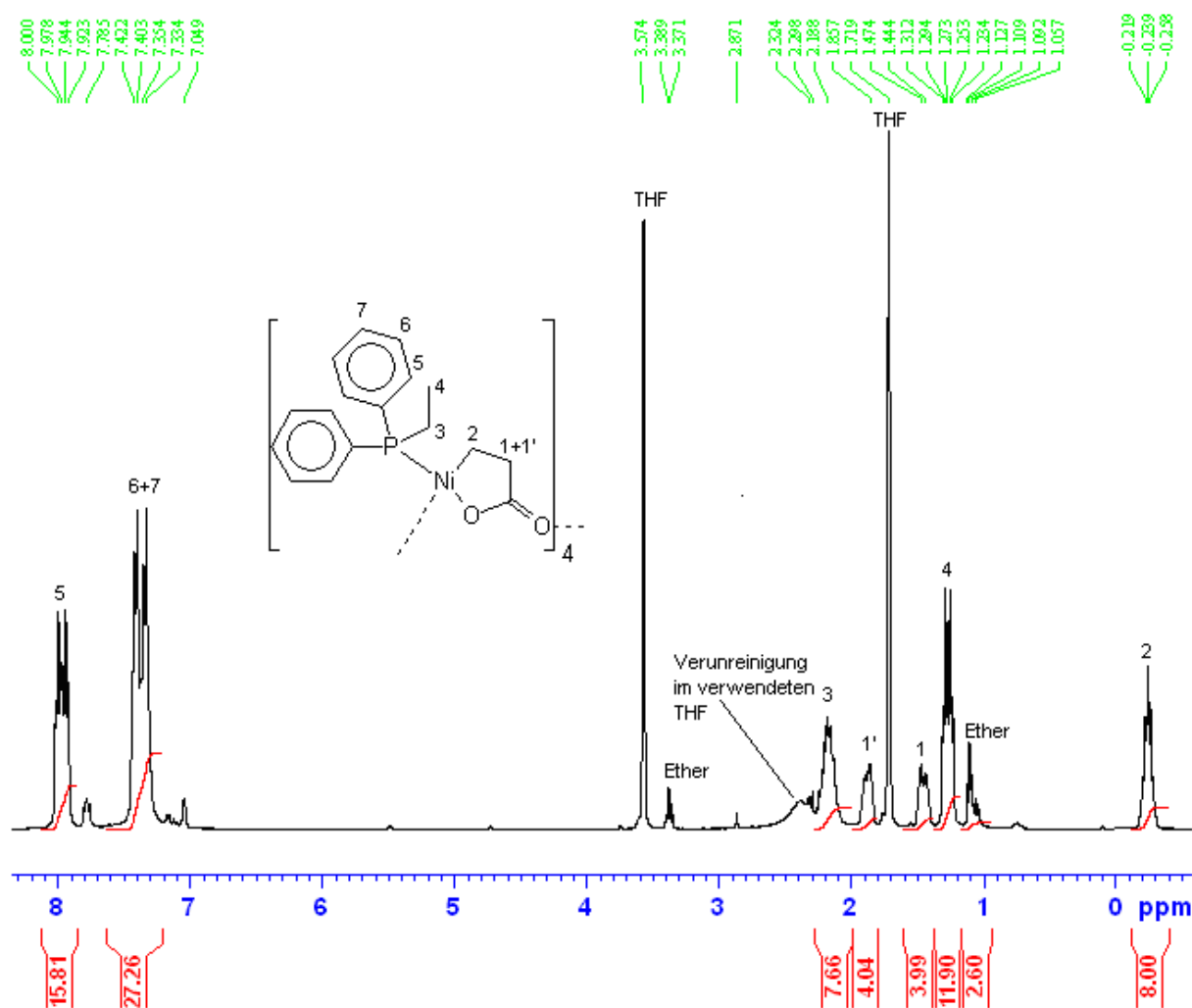


Abb. 12. ^1H -NMR-Spektrum von (**1j**) in d_8 -THF

Das ^1H -NMR-Spektrum weist diesen als nickelacyclisches Carboxylat des Typ 1 aus. Auffällig ist, dass die beiden Wasserstoffatome der $\text{CH}_2\text{-COO}$ -Gruppe des nickelacyclischen Systems nicht mehr magnetisch (und chemisch) äquivalent sind. Für sie werden im ^1H -NMR-Spektrum zwei Multiplets bei 1,46 und 1,88 ppm mit der relativen Intensität eines Wasserstoffatoms gefunden, was ein Indiz für das Vorliegen eines oligomeren nickelacyclischen Carboxylates ist. Auch das Infrarotspektrum dieser Verbindung weist auf das Vorliegen eines Oligomeren hin. Die asymmetrische Valenzschwingung der C=O Gruppe ist stark verschoben und wird bei 1558 cm^{-1} detektiert. Das deutet darauf hin, dass diese Gruppierung koordinativ beansprucht ist. Letztendlich gibt hier die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen dieser Verbindung Aufschluss über die Molekülstruktur dieses Oligomeren.

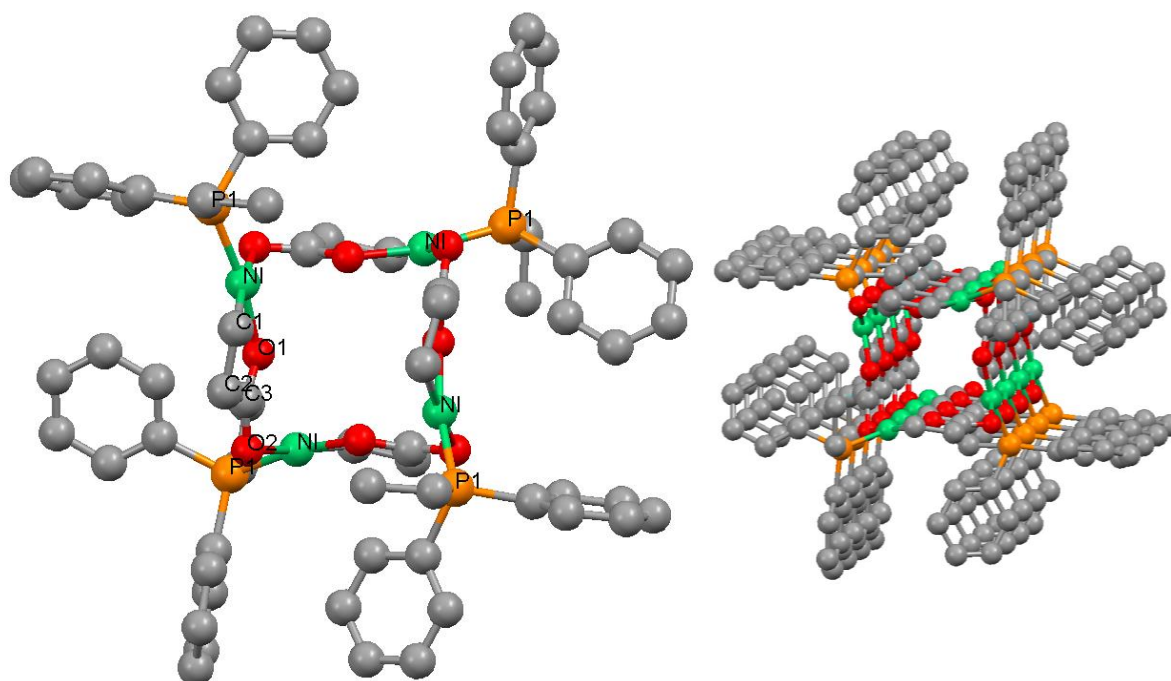


Abb. 13. Molekülstruktur von $[(\text{EtPh}_2\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1j**) (ohne H-Atome) (links) und Ausschnitt aus der Kristallstruktur (ohne H-Atome) (rechts). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ni-P1 2,1237(11), Ni-O2# 1,979(3), Ni-C1 1,912(4), Ni-O1 1,891(3), C1-C2 1,519(5), C2-C3 1,495(5), C3-O1 1,269(4), C3-O2 1,261(4), P1-Ni-O2# 96,66(8), P1-Ni-C1 93,59(12), O2#-Ni-O1 85,39(11), C1-Ni-O1 85,48(15). Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: # y, -x+1, -z.

Wie Abbildung 13 zeigt, liegt im Festkörper ein Tetramer vor, bei dem die Untereinheiten über den exocyclischen Sauerstoff der Carboxylatfunktion miteinander verknüpft sind. Das führt zur Ausbildung eines 16-zähligen macrocyclischen Rings, der aus vier $[-\text{Ni-O-C-O-}]$ -

Untereinheiten aufgebaut ist. Ein analoges Bauprinzip wurde bereits von *Yamamoto et al.*^[121] bei einem nickelacyclischen Carbonsäureamid gefunden. Im Kristall liegen die 16-zähligen Ringe von **(1j)** in „Stapeln“ übereinander, wie ein Blick entlang der c-Achse zeigt (Abb. 12). Betrachtet man eine monomere Einheit des Tetrameren und vergleicht diese mit mononuklearen nickelacyclischen Carboxylaten des Typs **1**, so fällt vor allem die Delokalisierung der Doppelbindung der Carboxylatfunktion in **(1j)**, die durch die Koordination von O2 an ein benachbartes Nickelzentrum hervorgerufen wird, auf. Die Abstände der beiden Sauerstoffatome zum Kohlenstoffatom unterscheiden sich in dieser Verbindung nicht signifikant (O1-C3 1,269(4) Å, O2-C3 1,261(4) Å). Somit entspricht die Bindung von C3 zum exocyclischen O2 formal einer 1,5-fach-Bindung. Diese Erniedrigung der Bindungsordnung erklärt auch die starke Verschiebung der entsprechenden Valenzschwingung im Infrarotspektrum.

2.1.2.2. Darstellung von $[(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$

In Analogie zu **(1j)** lässt sich auch mit Ph_2PH als Ligand ein oligomeres nickelacyclisches Carboxylat des Typs **1** durch Ligandaustausch ausgehend vom pyridinstabilisierten Komplex **(1c)** darstellen. Es ist jedoch anzumerken, dass das in diesem Fall durch Fällung mit Ether erhaltene DMF-haltige Rohprodukt noch erhebliche Mengen Ausgangsstoff enthält. Dieses Produktgemisch lässt sich zum Beispiel durch fraktionierende Kristallisation aus THF trennen, wobei der Ausgangsstoff zuerst kristallisiert. Als nächste Fraktion erhält man das oligomere $[(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4(\mathbf{1k}) \cdot \text{DMF} \cdot \text{THF}$. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Mischung THF und Diethylether erhalten. Wie **(1j)** kristallisiert auch **(1k)** als Tetrameres aus (Abb. 14).

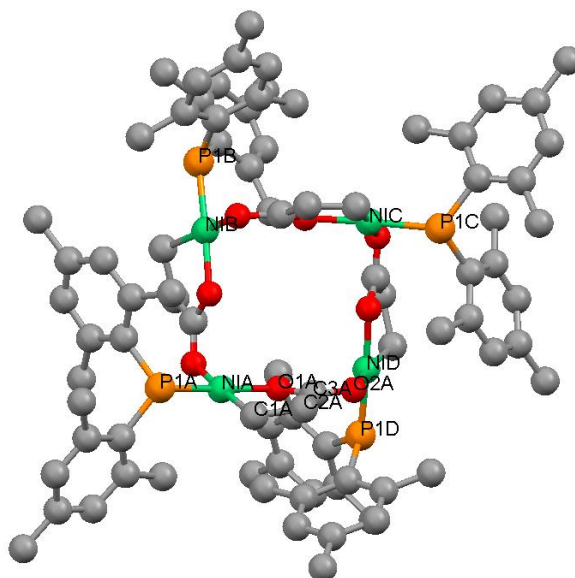


Abb. 14. Strukturmotiv von $[(\text{Ph}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (ohne H-Atome, kokristallisiertes THF und Diethylether nicht gezeigt).

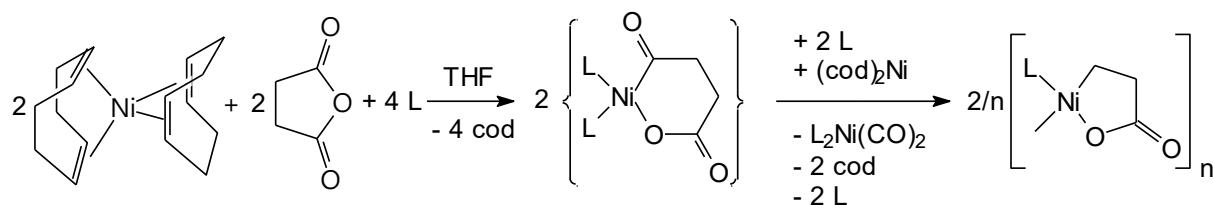
Im Kristall sind Solvensmoleküle enthalten (sowohl THF als auch Diethylether), welche zum Teil stark fehlgeordnet sind. Das erhaltene Strukturmotiv zeigt, dass auch in diesem Tetrameren die Monomereinheiten über den exocyclischen Sauerstoff der Carboxylatfunktion miteinander verknüpft sind. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Signale für die Ni-CH_2 -Gruppe bei 0,30 ppm und für die $\text{CH}_2\text{-COO}$ -Gruppe bei 1,89 ppm gefunden. Das Signal des direkt ans Phosphoratom gebundenen Wasserstoffatoms erscheint als Dublett bei 5,86 ppm und weist eine $^1J(^1\text{H-}^{31}\text{P})$ -Kopplung von 371 Hz auf. Die Resonanzen für die Methylgruppen des Liganden werden bei 2,26 ppm und 2,74 ppm beobachtet. Das NMR-Spektrum wird vom Signal der *m*-Wasserstoffatome der Mesitylgruppen bei 6,98 ppm sowie den Signalen der im Rohprodukt enthaltenen Lösungsmittel THF und DMF komplettiert.

Die Synthese von **(1k)** zeigt, dass bei ungünstiger Gleichgewichtslage durchaus Produktgemische entstehen können (hier **(1c)**+**(1k)**), wenn es nicht gelingt, den Konkurrenzliganden Pyridin vollständig aus der Reaktionsmischung zu entfernen. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, auch die andere oben erwähnte Strategie zur Synthese oligomerer Verbindungen des Typs **1** auf ihre Anwendbarkeit zu testen.

2.1.2.3. Synthese oligomere Nickelacyclen des Typs 1 durch oxidative Addition von BSA an ligandstabilisierte Nickel(0)-zentren

Die oxidative Addition von Bernsteinsäureanhydrid (BSA) auf ligandstabilisierte Nickel(0)zentren mit anschließender Eliminierung von Kohlenmonoxid hat sich als effizienter Weg zur Synthese nickelacyclischer Carboxylate des Typs 1 ^[67,108] erwiesen. Allerdings wurde diese Synthesevariante bisher noch nie zur gezielten Darstellung oligomerer Derivate 1 genutzt.

In Anlehnung an bekannte Synthesevorschriften werden dazu 6 Äquivalente Phosphanligand mit drei Äquivalenten [(cod)₂Ni] und zwei Äquivalenten BSA umgesetzt. Der eingesetzte Überschuss der Nickel(0)-Verbindung wird benötigt, um das bei der Decarbonylierung des Primärproduktes entstehende Kohlenmonoxid unter Bildung von [(Phosphan)₂Ni(CO)₂] aufzunehmen. Dadurch wird die Bildung des Zielproduktes begünstigt (Schema 31).



Schema 31. Synthese oligomerer Nickelacyclen durch Reaktion von BSA mit [(cod)₂Ni] und Phosphanen.

Die Reaktion wird in THF durchgeführt, aus dem das Produkt in einigen Fällen bereits ausfällt. Meist ist es jedoch nötig, das Lösungsmittel komplett zu entfernen und das so erhaltene meist gelbbraune Öl in Diethylether aufzunehmen. Aus dieser etherischen Lösung fällt das Produkt aus oder kann aus ihr durch Kristallisation bei 5°C bzw. -20°C isoliert werden.

Auf diesem Weg lässt sich der Nickelamacrocyclus (**1j**) alternativ zur bereits beschriebenen Synthese (Abschnitt 2.1.2.1.) mittels Ligandaustausch in einer Ausbeute von 53 % darstellen.

2.1.2.4. Synthese von [(*i*-Pr₃P)Ni(C₂H₄COO)]₄ und [(Cy₃P)Ni(C₂H₄COO)]₄

Auch die Synthese von [(*i*-Pr₃P)Ni(C₂H₄COO)]₄ (**1i**) mittels der oben beschriebenen Strategie gelingt in guten Ausbeuten (84 %). Die NMR-Spektren dieser Verbindung weisen keine auffälligen Besonderheiten auf und werden deshalb hier nicht diskutiert. Die im Infrarotspektrum der Verbindung gefundene Signallage der asymmetrischen C=O-Valenzschwingung bei 1570 cm⁻¹ weist darauf hin, dass auch in diesem Fall ein über den

exocyclischen Sauerstoff der Carboxylatfunktion verknüpftes Oligomeres gebildet wird. Um zu überprüfen, ob es sich in Analogie zu **(1j)** und **(1k)** auch bei der Verbindung **(1l)** um einen tetranuklearen Nickelkomplex handelt, wurde eine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen dieser Verbindung durchgeführt. Die dazu nötigen Kristalle wurden aus gesättigten Lösungen von **(1l)** in Toluol bzw. THF bei 5 °C erhalten.

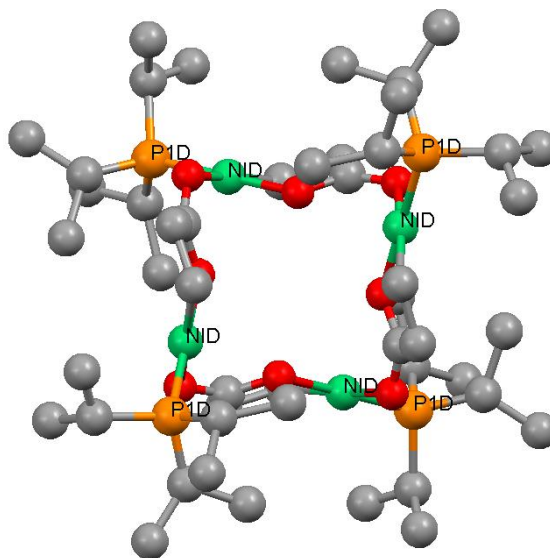


Abb. 15. Strukturmotiv von $[(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1l**) (ohne Wasserstoffatome).

Trotz guter Kristallqualität wird nur ein Strukturmotiv (Abb. 15) der Verbindung erhalten, da alle Isopropylgruppen des Liganden im Kristall fehlgeordnet sind. Man erkennt aber deutlich, dass auch in diesem Fall die bereits beschriebene Anordnung realisiert wird.

Die gleiche tetramere Anordnung wird auch gefunden, wenn Cy_3P als Ligand verwendet wird (Abb. 16).

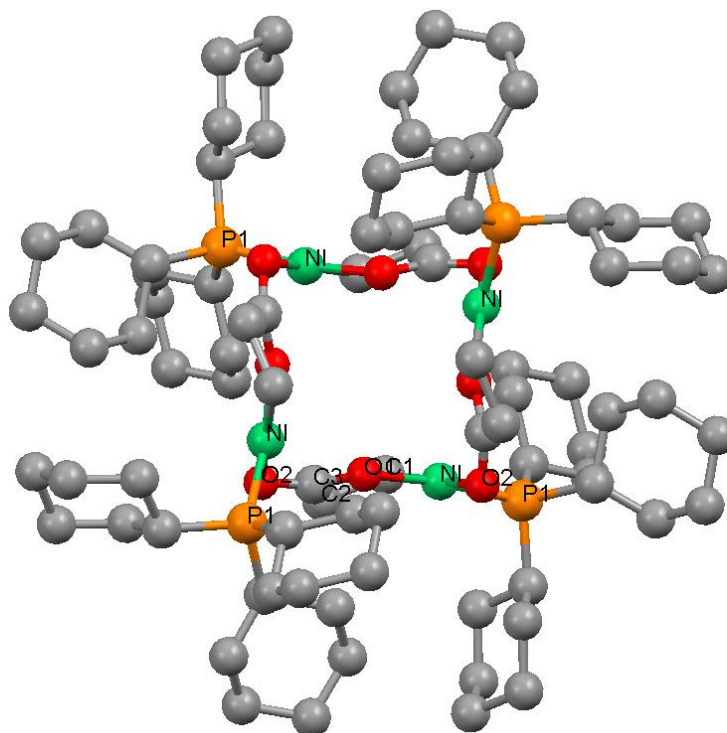


Abb. 16. Molekülstruktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1m**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,1454(11), Ni-O(2)# 1,987(3), Ni-C1 1,933(4), Ni-O1 1,902(3), C1-C2 1,533(6), C2-C3 1,509(5), C3-O1 1,270(5), C3-O2 1,248(5), P1-Ni-O2# 95,59(9), P1-Ni-C1 (94,50(12), O2#-Ni-O1 85,40(12); C1-Ni-O1 84,57(15). Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: # y, -x+1, -z

Aufgrund der extremen Schwerlöslichkeit der resultierenden Verbindung $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1m**) in nahezu allen gebräuchlichen Lösungsmitteln konnten keine NMR-Spektren der Verbindung erhalten werden. Die Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhält man direkt aus der Reaktionslösung, wenn nach Zugabe von BSA nur noch solange gerührt wird, bis dieses vollständig gelöst ist. Dann wird der Magnetrührer entfernt und die Reaktionslösung bei Raumtemperatur zur Kristallisation gestellt.

Höchstwahrscheinlich ist die isolierte macrocyclische Verbindung (**1m**) mit dem bereit 1980 von *Yamamoto et al.* dargestellten Komplex $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n$ identisch, welcher durch oxidative Addition von Acrylsäure auf ein Cy_3P -stabilisiertes Nickel(0)-Zentrum und nachfolgender Insertion der Acrylateinheit in die intermediär gebildete Ni-H-Bindung zugänglich war. Diese Annahme wird durch die ähnliche Lage der C=O-Valenzschwingung im Infrarotspektrum gestützt ((**1m**): 1567 cm^{-1} , $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n$: 1570 cm^{-1} [69]).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass alle bisher eingesetzten Phosphanliganden zur Ausbildung eines tetrameren, über das exocyclische Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion

verknüpften nickelacyclischen Carboxylates führen. Die Annahme jedoch, dass diese Anordnung ein generelles energetisches Minimum für alle Nickelacyclen **1** mit einem einzähnigen Phosphanliganden darstellt, ist nicht zutreffend, wie die folgenden Untersuchungen zeigen.

2.1.2.5. Darstellung von $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$

Führt man die Reaktion von BSA mit $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ in Anwesenheit Me_3P durch oder setzt $[(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ als Ausgangsstoff ein, erhält man in 62%-iger Ausbeute $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1n**) als gelbes Pulver. Bereits das Infrarotspektrum dieser Verbindung zeigt, dass sich (**1n**) deutlich von den bisher beschriebenen Tetrameren (**1j-m**) unterscheidet. Während man bei den zuletzt genannten Verbindungen im Infrarotspektrum Werte für die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatfunktion von etwa $1555\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$ findet, tritt diese für (**1n**) bei 1646 cm^{-1} auf. Ähnliche Werte findet man auch bei mononuklearen nickelacyclischen Carboxylaten (siehe 4.4.3. oder ^[67,107]). Daraus ist zu erkennen, dass in dieser Verbindung der exocyclische Sauerstoff der Carboxylatfunktion - anders als in den bisher beschriebenen Oligomeren des Typs **1**- nicht an ein Nickelatom koordiniert.

Dass es sich auch bei dieser Verbindung um ein Oligomeres handelt, kann aus dem ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung geschlossen werden. Wie bereits bei anderen Oligomeren beschrieben, sind auch in dieser Verbindung die Wasserstoffatome der Ni-CH_2 - bzw. der CH_2COO -Gruppe diastereotop, was durch das Auftreten planarer Chiralität am Nickelzentrum verursacht wird. Somit werden für die Ni-CH_2 - ein Multiplett bei 0,09 ppm und für die CH_2COO -Gruppe ein Multiplett bei 1,92 ppm sowie ein dddd bei 2,47 ppm mit Kopplungskonstanten von 3,2, 8,2, 8,2 und 17,3 Hz gefunden. Das Spektrum wird von einem Dublett für die Methylgruppen des Liganden bei 1,10 ppm komplettiert. Dieses Signal weist eine $^2J(^1\text{H-}^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstante von 10,2 Hz auf. Auch das ^{13}C -NMR-Spektrum weist (**1n**) als typisches nickelacyclisches Carboxylat **1** mit Signallagen von -3,0, 37,3 und 185,4 ppm für die Propionatuntereinheit aus. Zusätzlich wird das Signal der Methylgruppen des Me_3P -Liganden bei 12,7 ppm gefunden. Letztendlich bringt aber erst die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen dieser Verbindung Klarheit über den Aufbau dieses Oligomeren. Die dazu benötigten Kristalle wurden aus einer gesättigten Lösung von (**1n**) in Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 17 dargestellt.

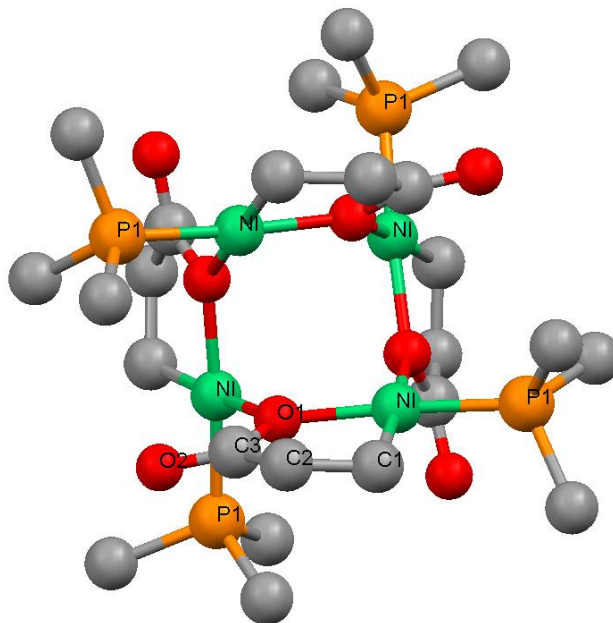


Abb. 17. Molekülstruktur von $[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1n**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,1216(12), Ni-O1# 1,974(3), Ni-C1 1,913(5), Ni-O1 1,926(3), C1-C2 1,469(8), C2-C3 1,485(6), C3-O1 1,310(5) C3-O2 1,218(5), P1-Ni-O1# 96,34(8), P1-Ni-C1 88,45(16), O1#-Ni-O1 89,29(11), C1-Ni-O1 85,85(17) Ni-O1-Ni# 126,82(13). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # $x+1/2, -y+1/2, z-1/2$.

Ebenso wie bei den anderen, bereits in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Oligomeren, handelt es sich auch bei (**1n**) um eine tetramere Verbindung. Allerdings unterscheidet sich (**1n**) durch die Art der Verknüpfung der Monomereinheiten. Während bei den Verbindungen (**1j** - **1m**) stets das *exocyclische* Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion als Donor für ein benachbartes Nickelzentrum fungiert, koordiniert in (**1n**) das *endocyclische* Sauerstoffatom mit einem seiner freien Elektronenpaare an das Nickelatom der nächsten Monomereinheit. Das führt zur Ausbildung eines inneren Achtrings mit der Anordnung $[-\text{Ni}-\text{O}]_4$. Ein solches Verknüpfungsmuster in einem Tetramer ist bisher weder für nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** noch für verwandte Derivate beschrieben.

2.1.2.6. Darstellung von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_6$ (**1o**)

Da die Verwendung des vergleichsweise „kleinen“^[124] Phosphanliganden Me_3P zur Ausbildung eines neuen Typs von Oligomeren führt, wurde auch das nur geringfügig „größere“ Et_3P mit in die Untersuchungen einbezogen.

Führt man die Reaktion wie unter 2.1.2.3. beschrieben durch, erhält man nach Abdestillieren des THFs ein rotes Öl. Nimmt man dieses in Ether auf und filtriert die entstandene Lösung über Kieselgur klar, so kann man aus dieser Lösung bei 5 °C gelbbraune Kristalle isolieren. Die NMR-Spektren weisen diese Verbindung als typisches nickelacyclisches Carboxylat aus und sollen daher hier nicht gesondert diskutiert werden. Im Infrarotspektrum des Feststoffes (als Verreibung in Nujol) findet man die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatfunktion bei 1563 cm^{-1} . Diese Daten legen den Schluss nahe, dass es sich bei **(1o)** wieder um ein Tetrameres mit dem bereits von **(1j-1m)** bekannten Verknüpfungsmuster handelt. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigt jedoch, dass die Verbindung anders aufgebaut ist (Abb. 18). Es bildet sich in diesem Fall ein hexanuklearer Makrocyclus aus, in dem die Verknüpfung der einzelnen Monomereinheiten durch Koordination des exocyclischen Sauerstoffatoms an ein benachbartes Nickelzentrum realisiert wird.

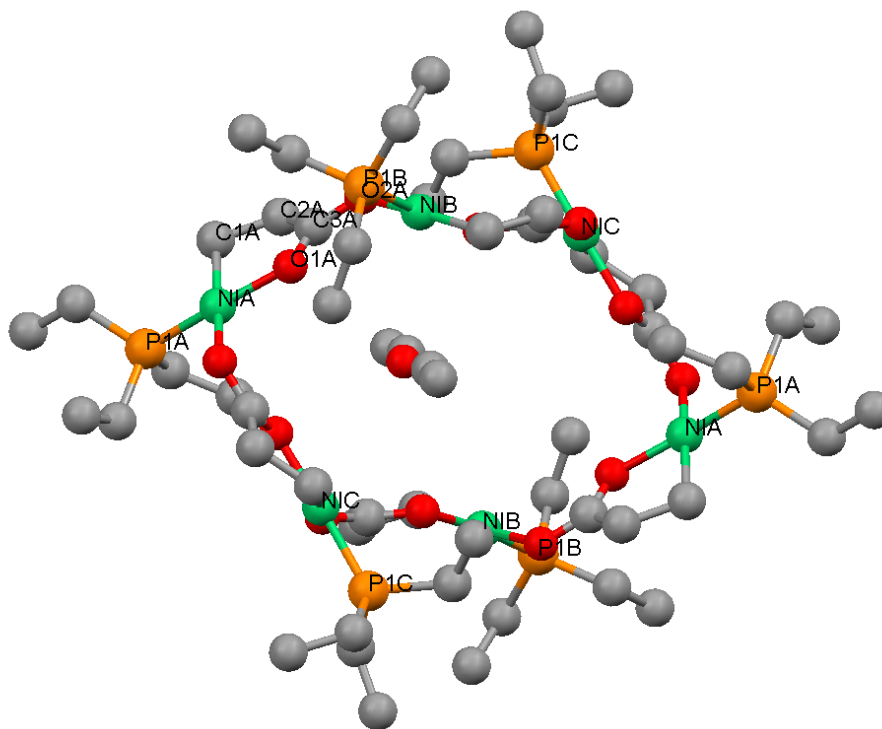


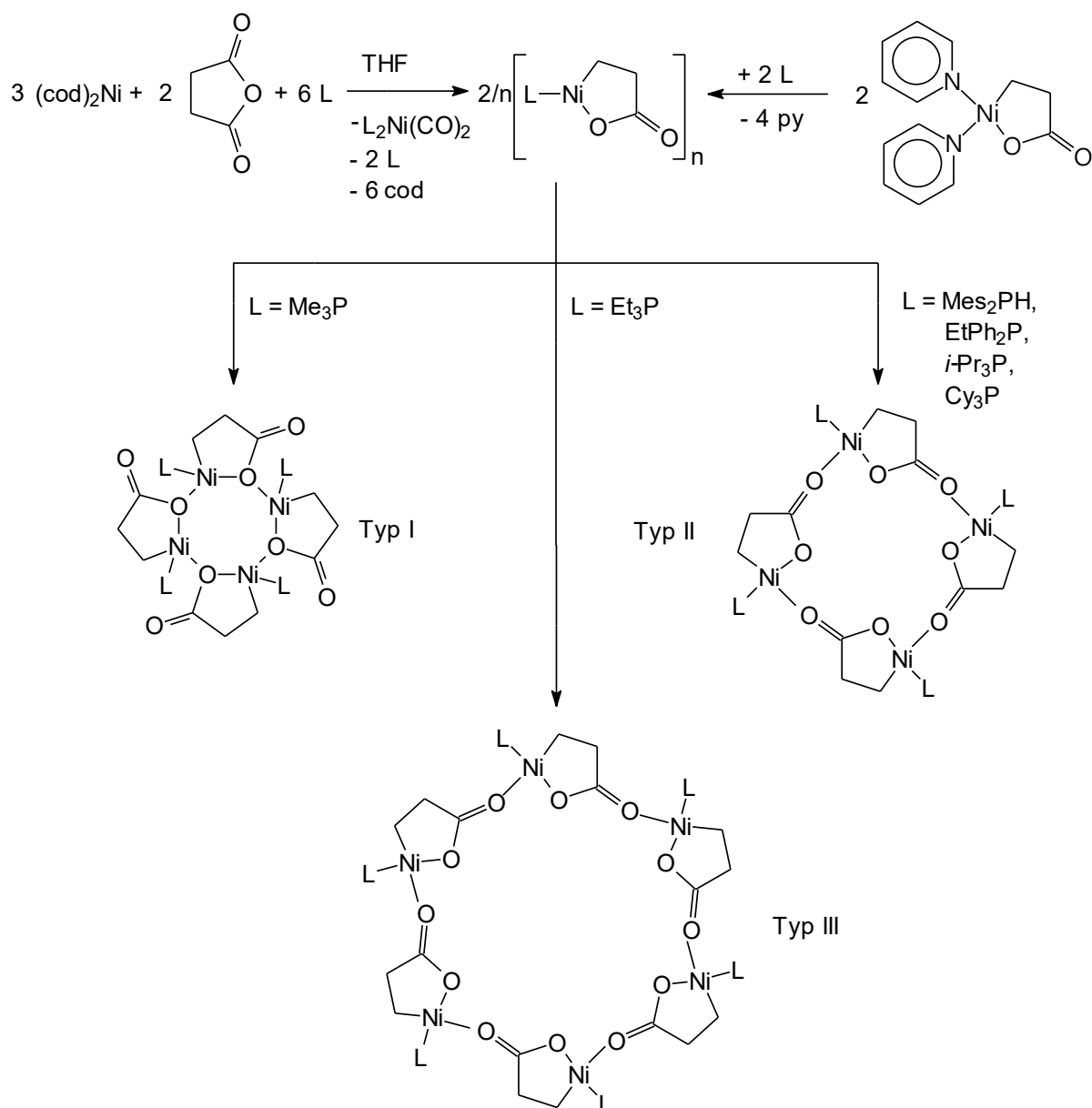
Abb. 18. Molekülstruktur von $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_6$ (**1o**)* Et_2O (ohne H-Atome, nur eins von zwei symmetrieunabhängigen Hexameren gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): NiA-P1A 2,1227(14), NiA-O2C# 1,943(3), NiA-C1A 1,915(5), NiA-O1A 1,930(3), C1A-C2A 1,512(8), C2A-C3A 1,502(7), C3A-O1A 1,263(6), C3A-O2A 1,252(6), P1A-NiA-O2C# 98,34(11), P1A-NiA-C1A 88,59(16), O2C#-NiA-O1A 88,43(14), C1A-NiA-O1A 85,65(18). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # -x, -y+1, -z+2.

So baut sich ein 24-gliedriger Ring aus sechs $[-\text{Ni}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-]$ -Untereinheiten auf, der wahrscheinlich durch ein eingebettetes Diethylethermolekül, welches als Templat fungiert, stabilisiert wird. Ein analoges Strukturprinzip wurde in unserer Arbeitsgruppe ebenfalls für ein Me_3P - bzw. iminstabilisiertes nickelacyclisches Carbamat gefunden. Dieses steht, in Abhängigkeit vom Lösungsmittel, mit einer dimeren Spezies im Gleichgewicht ^[122].

Aus diesem Grund wurde versucht, durch Variation des Lösungsmittels, auch die hexamere Verbindung (**1o**) in ein anderes Oligomeres umzuwandeln. Es gelang jedoch lediglich bei Verwendung von DMF als Solvent, Einkristalle zu erhalten. Deren Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich auch bei dieser Verbindung um das Hexamere (**1o**), allerdings nun mit eingebettetem DMF handelt.

2.1.2.7. Der Einfluss des Phosphanliganden auf die molekulare Architektur der entstehenden Nickelamacrocyclen.

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt wurde, bilden sich bei Verwendung von einzähnigen Phosphanen als neutrale Steuerliganden drei unterschiedliche Typen von Oligomeren. Diese Ergebnisse sind in Schema 32 noch einmal zusammengefasst.



Schema 32. Darstellung und Strukturen oligomerer Nickelacyclen des Typs 1.

Um den Ligandeeinfluss auf die Strukturen der gebildeten Macrocyclen besser verstehen zu können, sollen nachfolgend sowohl die elektronischen als auch die sterischen Eigenschaften

der eingesetzten Liganden mit den ermittelten Daten für die Nickelamacrocyclen verglichen werden.

Eine einfache Möglichkeit zur Beschreibung der oben genannten Eigenschaften bieten die von Tolman ^[124] eingeführten Parameter χ_i und θ . Dabei ist χ_i ein auf Messwerten basierender Wert, der den elektronischen Einfluss eines Restes R auf das Phosphoratom wiedergibt, an das er gebunden ist. Die Basizität des Phosphans wird letztendlich durch die Lage der CO-Valenzschwingungen des korrespondierenden (Phosphan)Ni(CO)₃-Komplexes im Infrarotspektrum bestimmt. Dabei gilt, dass für diese Komplexe $\nu_{\text{CO}} = 2056,1 + \Sigma\chi_i$ ist. Aus der CO-Valenzschwingungsbande ν_{CO} der Verbindung [(R₃P)Ni(CO)₃] lässt sich daraus χ_i ermitteln.

Der Kegelwinkel θ ist ein Maß für den räumlichen Anspruch eines Phosphinliganden an einem Metallfragment. Für unsymmetrische Liganden ergibt er sich aus der Summe der Halbwinkel der einzelnen Reste am Phosphor

$$\theta = (2/3) \sum_{i=1}^3 \theta_i / 2 \text{ (siehe dazu } [124]).$$

In Tabelle 2 sind die Werte für $\Sigma\chi_i$ und θ der eingesetzten Liganden den gebildeten Oligomeren gegenübergestellt.

Tabelle 2. Elektronische und sterische Eigenschaften der Phosphane und Struktur der resultierenden Metallacyclen

Ligand	Me ₃ P	Et ₃ P	Mes ₂ PH	EtPh ₂ P	i-Pr ₃ P	Cy ₃ P
Kegelwinkel θ ^[124] [°]	118	132	-	140	160	170
Kegelwinkel θ (bestimmt) [°]	123	162 ^a	161 ^b	173	-	178
$\Sigma\chi_i$ ^[124]	7.8	5.4	13.7	10.4	3.0	0.3
Nickela- makrocyclus	Tetramer Typ I	Hexamer Type III	Tetramer Typ II	Tetramer Typ II	Tetramer Typ II	Tetramer Typ II

(a) durchschnittlicher Kegelwinkel (6 symmetrieunabhängige monomere Einheiten)

(b) durchschnittlicher Kegelwinkel (4 symmetrieunabhängige monomere Einheiten)

Tabelle 2 zeigt deutlich, dass es keinen Zusammenhang zwischen den elektronischen Eigenschaften bzw. der Basizität des verwendeten Phosphanliganden und dem gebildeten

Oligomeren gibt. Sowohl der Ligand mit dem kleinsten Wert für $\Sigma\chi_i$ (Cy_3P) als auch der Ligand mit dem größten Wert (Mes_2PH) bilden den gleichen Typ von Oligomeren. Allerdings hat die Basizität des Neutralliganden, neben anderen Einflussgrößen, sehr wohl einen Einfluss auf die Stabilität nickelacyclischer Carboxylate, wobei normalerweise basischere Liganden die stabileren Verbindungen des Typs 1 bilden.

Aus Tabelle 2 geht aber auch hervor, dass offensichtlich ein Zusammenhang zwischen dem Kegelwinkel des eingesetzten Liganden und der Struktur des gebildeten Oligomeren existiert. Alle Liganden mit großem Kegelwinkel stabilisieren den Nickelamacrocyclus des Typs II, in dem ein großer 16-gliedriger Ring ausgebildet wird. Im Gegensatz dazu ist der kleinste eingesetzte Phosphanligand Me_3P in der Lage, ein cyclisches Tetramer des Typs I zu stabilisieren, welches als zentrale Einheit den kleineren achteckigen Ring Ni_4O_4 aufweist. Der von Et_3P stabilisierte hexamere Nickelacyclus scheint nur auf den ersten Blick nicht ins Bild zu passen.

Der Zusammenhang zwischen Kegelwinkel und gebildeten Oligomeren wird deutlicher, wenn man als eine Art Hilfsgröße den Abstand zwischen benachbarten Phosphoratomen in den Oligomeren betrachtet. Dieser Abstand gibt in erster Näherung an, wie weit die Liganden in den einzelnen Typen von Oligomeren von einander separiert sind.

So steigt dieser Abstand vom „kleinen“ cyclischen Tetrameren I zum „großen“ cyclischen Tetrameren II von etwa 6,2 Å auf 7,7 Å an. Das heißt, voluminöse Phosphanliganden erzwingen aufgrund ihres Raumanspruchs die Ausbildung des Tetrameren II. In dieses Bild fügt sich nun auch der Et_3P -stabilisierte Komplex gut ein. In der durch diesen Liganden gebildeten hexameren cyclischen Struktur ist der mittlere Abstand zwischen zwei benachbarten Phosphoratomen etwa 7,2 Å groß. Somit stellt das Hexamere III für Liganden mittlerer Größe (wie Et_3P) ein Optimum dar - sowohl in Bezug auf die Vermeidung von sterischer Abstoßung als auch in Bezug auf die Raumerfüllung im Kristall, sofern ein geeignetes Lösungsmittel als Templat zur Verfügung steht.

Mit Hilfe der in Tabelle 2 zusammengestellten Daten ist es somit möglich, anhand des Kegelwinkels des eingesetzten Phosphans den Typ des wahrscheinlich gebildeten Oligomeren vorherzusagen. Dabei kann sowohl auf die in der Literatur tabellierten Kegelwinkel ^[124] als auch auf Kegelwinkel, welche aus Röntgenstrukturdaten bestimmt wurden, zurückgegriffen werden. Wie Tabelle 2 verdeutlicht, zeigen auch die aus den Daten der Röntgenstrukturanalyse ermittelten Kegelwinkel im Prinzip die gleiche Reihenfolge der Liganden. Die oftmals deutlich größeren Werte, verglichen mit denen, die in der Literatur

angegeben werden, sind verständlich, wenn man bedenkt, dass der Kegelwinkel nach *Tolman* als der *minimale* Kegelwinkel definiert ist, den ein Ligand realisieren kann.

Allerdings handelt es sich bei der Vorhersage des gebildeten Oligomeren nur um eine grobe Abschätzung, da einerseits die Menge der zugrunde liegenden Daten begrenzt ist (es wurden sechs phosphanstabilisierte cyclische Oligomere mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert), zum anderen der Kegelwinkel selbst nur ein relativ grobes Werkzeug zur Quantifizierung der sterischen Eigenschaften eines Liganden ist. Dies gilt insbesondere für Phosphane mit räumlich sehr unterschiedlich anspruchsvollen Resten wie z. B. Mes_2PH , da bei der von *Tolman* (und auch hier) benutzten Formel zur Berechnung des Kegelwinkels, der Einfluss kleiner Reste übergewichtet ist.

2.1.2.8. Verhalten oligomerer nickelacyclischer Carboxylate in Lösung

Im Hinblick auf die in den letzten Kapiteln dargestellten Ergebnisse muss darauf hingewiesen werden, dass die dort diskutierten Strukturen den Zustand im Festkörper darstellen. Ob diese Festkörperanordnungen auch in Lösung existent sind, soll im Folgenden diskutiert werden.

Auf das Vorliegen oligomerer Assoziate in Lösungen der oben beschriebenen Verbindungen deuten schon die NMR-Spektren hin. Die in vielen Fällen gefundenen diastereotopen Wasserstoffatome der Propionatuntereinheit lassen sich schlüssig durch das Auftreten planarer Chiralität am Nickelzentrum bei der Bildung von Oligomeren erklären. Allerdings lässt sich aus diesen Daten nicht entnehmen, um welche Oligomeren es sich handelt. Somit kann auch nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob das jeweils im Festkörper identifizierte cyclische Oligomere (mittels IR und Einkristallröntgenstrukturanalyse) auch in Lösung die dominierende Spezies ist.

Auch ein möglicher Lösungsmiteleinfluss auf den Typ des gebildeten Oligomeren lässt sich aus den NMR-Daten nicht ableiten. Ein indirektes Indiz dafür, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf den Strukturtyp des gebildeten Oligomeren wahrscheinlich gering ist, stellen aber die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen von **(1l)** und **(1o)** dar. Im Falle von **(1l)** werden sowohl aus Toluol als auch aus THF Einkristalle vom gleichen Oligomeren $[(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ erhalten. Auch **(1o)** kristallisiert sowohl mit Diethylether als auch mit DMF als cyclisches Hexamer aus.

Um das Verhalten der oligomeren Verbindungen direkt in Lösung zu untersuchen, wurden die Infrarotspektren von **(1l)**, **(1n)** und **(1o)** sowohl in Toluol als auch in THF gemessen und mit denen verglichen, die als Nujolverreibung erhaltenen wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3. C=O Valenzfrequenzen im Festkörper und in Lösung

Verbindung	$\nu(\text{C=O})$ [cm ⁻¹] (Nujolver- reibung)	$\nu(\text{C=O})$ [cm ⁻¹] (Toluol)	$\nu(\text{C=O})$ [cm ⁻¹] (THF)
$[(\text{Me}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (1n)	1646	1657	1659
$[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_6 \cdot$ Et_2O (1o)	1563	1677 + 1572	1679 + 1572
$[(i\text{-Pr}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (1l)	1570	1572	1573

Als Indikator für mögliche Veränderungen wird dabei die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatfunktion verwendet. Im Fall der Verbindung **(1n)** stellt man in Lösung nur eine geringe hypsochrome Verschiebung von 11-13 cm⁻¹ gegenüber der Messung in Nujol fest, was sich durch Solvationseffekte erklären lässt. Eine Veränderung des Verknüpfungsmusters zwischen den Monomereinheiten hat also offensichtlich nicht stattgefunden. Es kann also angenommen werden, dass auch in THF- oder Toluollösung das gleiche Oligomere (Typ I) wie im Festkörper vorliegt.

Auch **(1l)** - der Vertreter der Tetrameren vom Typ II - löst sich in Toluol und THF unverändert, wie die IR-Spektren belegen. Zwar kann eine Umwandlung in ein Hexameres von Typ III anhand der IR-Spektren nicht völlig ausgeschlossen werden, doch ist das eher unwahrscheinlich, da **(1l)** sowohl aus Toluol als auch aus THF in Form des cyclischen Tetrameren kristallisiert.

Anders verhält sich das Hexamere $[(\text{Et}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_6$ **(1o)** in Lösung. Während im Feststoff nur *eine* $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ bei 1563 cm⁻¹ detektiert wird, findet man sowohl in THF- als auch in Toluollösung *zwei* Banden. Eine dieser Banden ist sehr wohl mit der Bande im IR-Spektrum des Feststoffes vergleichbar, die andere ist jedoch sehr stark verschoben und weist auf das Vorliegen einer zweiten Verbindung mit einem Ni-O-Ni-Verknüpfungsmuster hin. Ob es sich dabei um ein Tetrameres vom Typ I handelt, kann aus den IR-Spektren nicht geschlossen werden. Alternativ käme hier auch die Bildung eines Dimeren in Frage, wie sie bei der lösungsmittelabhängigen Umwandlung eines hexameren nickelacyclischen Carbamates beobachtet wurde ^[122].

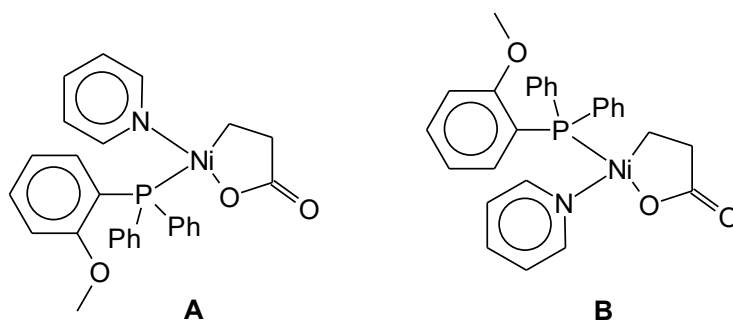
Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass auch in THF- und Toluollösungen von Oligomeren des Typs I und II die jeweiligen Tetrameren wahrscheinlich die dominierende Spezies sind, während in Lösungen des Hexameren (**1o**) mindestens zwei Spezies mit unterschiedlichem Verknüpfungsmuster der Monomereinheiten vorliegen.

Setzt man Lösungsmittel ein, die als relativ starke Liganden in nickelacyclischen Carboxylaten fungieren können, wie z.B. Pyridin, werden die Oligomeren gespalten und in mononukleare Komplexe überführt (siehe dazu auch Schema 30).

Auch DMF und DMSO scheinen dazu teilweise in der Lage zu sein, wie NMR-Messungen andeuten. Während bei Verwendung anderer Lösungsmittel (z. B. d_8 -THF) oft Resonanzen beobachtet werden, die den diastereotopen Wasserstoffatomen der CH_2 -Gruppen zugeordnet werden können, sind diese Wasserstoffatome bei Messung in d_7 -DMF und d_6 -DMSO im Rahmen der NMR-Zeitskala magnetisch äquivalent.

2.1.2.9. Synthese von $[[((o\text{-MeO-Ph})Ph_2P)Ni(C_2H_4COO)]_n$

Folgt man der in Kapitel 2.1.2.7. dargelegten Argumentation, so sollte ein oligomerer Nickelacyclus des Typs **1** mit (*o*-MeO-Ph) Ph_2P (Kegelwinkel: $>150^\circ$) als Ligand ein Tetrameres des Typs II bilden. Ein Syntheserversuch durch Ligandaustausch aus $[py_2Ni(C_2H_4COO)]$ (**1c**) in THF führte jedoch zu $[[((o\text{-MeO-Ph})Ph_2P)(py)Ni(C_2H_4COO)] \cdot THF]$ (**1p**), wie mittels Elementaranalyse belegt werden kann (berechnet: C 64,84; H 5,97; N 2,44 %, gefunden: C 64,80; H 5,96; N 2,31 %). Bei einer Verbindung dieser Zusammensetzung sind im Prinzip zwei regioisomere Formen **A** und **B** denkbar (Schema 33).



Schema 33. Mögliche Isomere von (**1p**).

Die Bildung von **B** sollte dabei aber stark bevorzugt sein, da die Ni-P-Bindung in A durch den trans-Einfluss des Kohlenstoffes geschwächt wird. Deshalb versucht der Phosphanligand

einer Koordination wie in **A** gezeigt, „auszuweichen“. Dieses Phänomen wird in der Literatur auch als die „Transphobie“ des Phosphors bezeichnet ^[123,125].

Die NMR-Spektren von (**1p**) zeigen deutlich, dass in Lösung nur eine einzige Verbindung vorliegt. Durch Umkristallisation aus THF wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten. Wie die erhaltene Molekülstruktur (Abb. 19) belegt, ist (**1p**) das Isomer **B**, das heißt der Pyridinligand koordiniert in trans-Position zum Kohlenstoffdonoratom und der Phosphanligand in trans-Position zum Sauerstoffdonoratom der Propionateinheit.

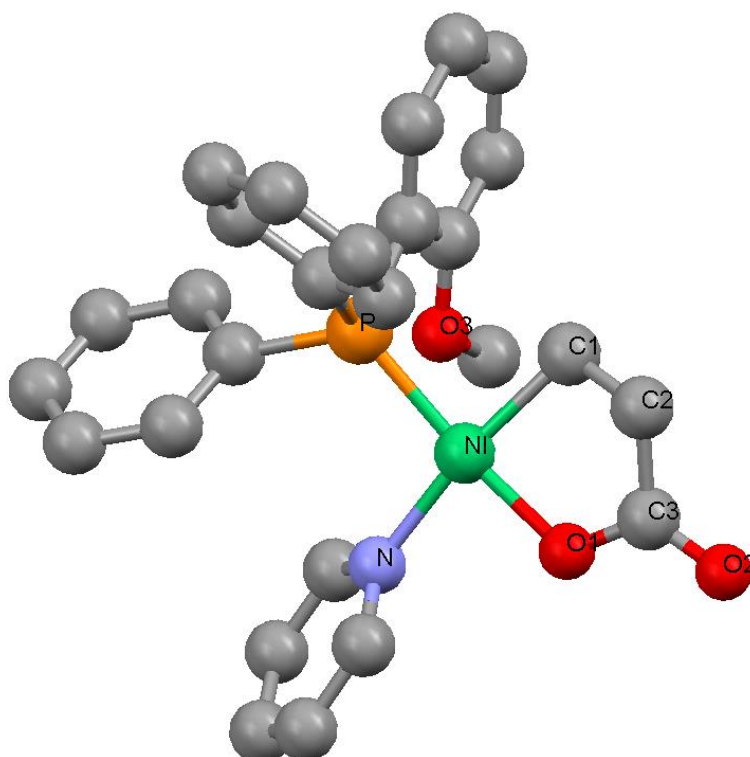


Abb. 19. Molekülstruktur von $[(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P}(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]\cdot\text{THF}$ (**1p**) (ohne H-Atome, kokristallisiertes THF nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P 2,1323(13), Ni-N 1,950(4), Ni-C1 1,939(5); Ni-O1 1,899(3), C1-C2 1,518(7), C2-C3 1,522(6), C3-O1 1,295(6), C3-O2 1,236(6), P-Ni-N 99,77(13), P-Ni-C1 88,00(15), N-Ni-O1 87,35(16), C1-Ni-O1 85,35(17).

Man erkennt außerdem, dass das „harte“ Ethersauerstoffatom O3 nicht in der Lage ist, den Pyridinliganden aus der Koordinationssphäre des Nickels zu verdrängen, obwohl sich dadurch ein Chelatfünfring ausbilden würde.

Um der Frage nachzugehen, ob sich bevorzugt ein mononuklearer Nickelacyclus mit P,O-Koordination des $(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P}$ -Liganden oder aber ein Tetrameres des Typs II bildet,

wenn Pyridin bei der Reaktion nicht anwesend ist, wurde auf die Darstellung durch oxidative Addition von BSA an $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ in Gegenwart von $(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P}$ zurückgegriffen.

Das bei dieser Reaktion isolierte Rohprodukt ist zweifelsfrei ein nickelacyclisches Carboxylat wie durch das ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 20) belegt werden kann.

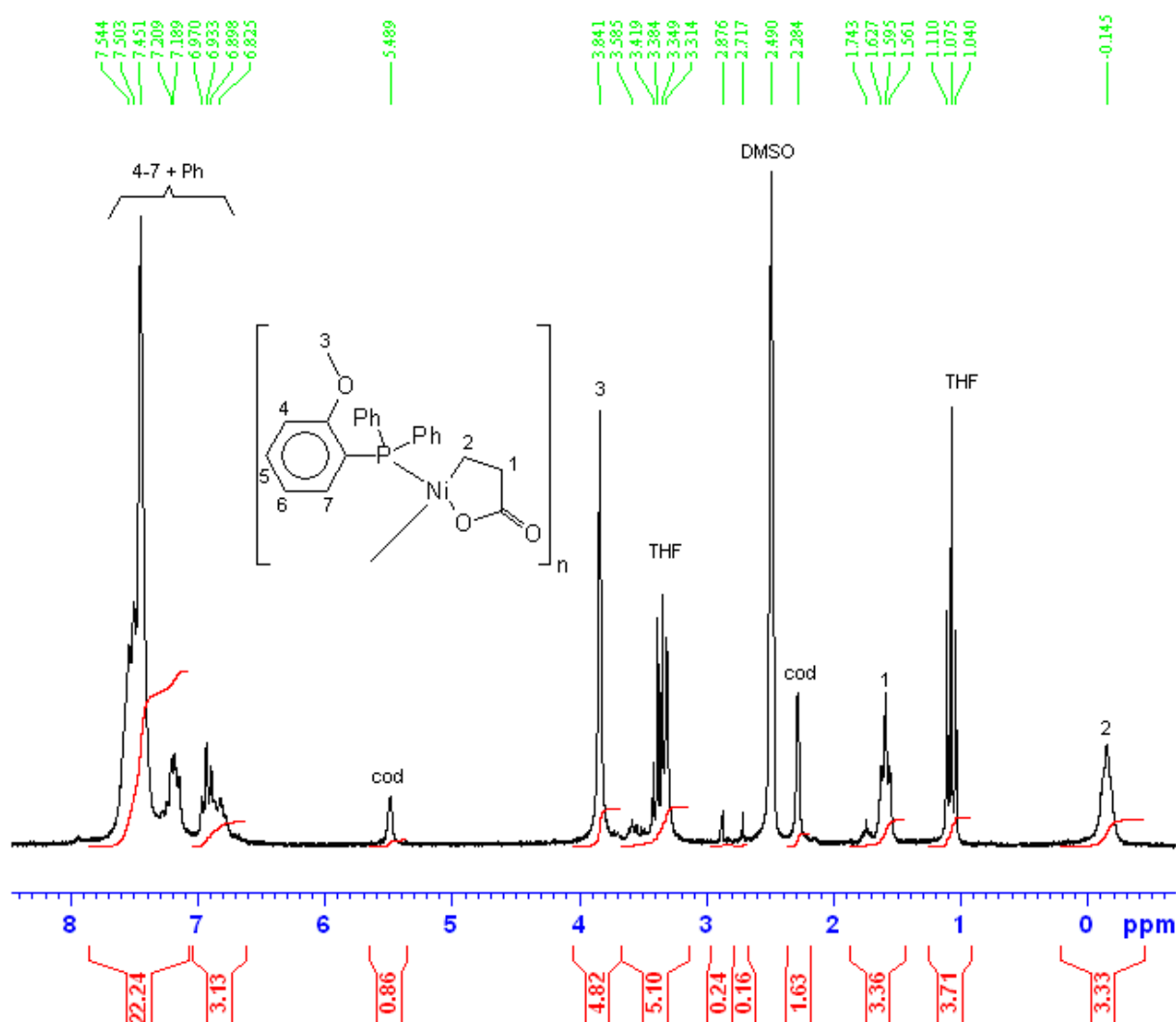


Abb. 20. ^1H -NMR-Spektrum von **(1q)** (Rohprodukt) in $\text{d}_6\text{-DMSO}$.

Im Infrarotspektrum des Rohprodukts **(1q)** (als Verreibung in Nujol) wird die $\nu_{\text{as}}(\text{C=O})$ bei 1561 cm^{-1} gefunden, was für die Ausbildung einer tetrameren Struktur des Typs II spricht. Allerdings wird auch eine zweite Bande deutlich geringerer Intensität bei 1665 cm^{-1} beobachtet. Ob es sich dabei um ein anderes Oligomeres (z. B. vom Typ I) oder aber um ein mononukleares nickelacyclisches Carboxylat handelt, in dem $(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P}$ als P,O-Chelatligand fungiert, kann aus den vorliegenden Daten nicht geschlossen werden. Alle Versuche, diese Frage durch eine Röntgenstrukturanalyse zu beantworten, scheiterten, da es bisher nicht gelang, geeignete Einkristalle der Verbindung **(1q)** zu erhalten.

Bei Kristallisationsversuchen aus DMF gelang es lediglich, die Verbindung $[(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P})_3\text{Ni}(\text{CO})]$ (**7**) aus dem Rohprodukt zu isolieren. Auch diese Verbindung kristallisiert erst im Verlauf mehrerer Wochen bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Ob es sich bei Komplex (**7**) um eine Komponente des ursprünglichen Rohprodukts handelt, ist nicht klar. Zwar kann dieses, herstellungsbedingt, immer geringe Anteile von Nickelcarbonylkomplexen enthalten, doch die verzögerte Kristallisation und eine auftretende Farbvertiefung der orangefarbenen Lösung im Laufe der Zeit legen nahe, dass die Bildung des Komplexes (**7**) von partieller Zersetzung des Produktes (**1q**) begleitet wird. Abbildung 21 zeigt die Molekülstruktur von (**7**).

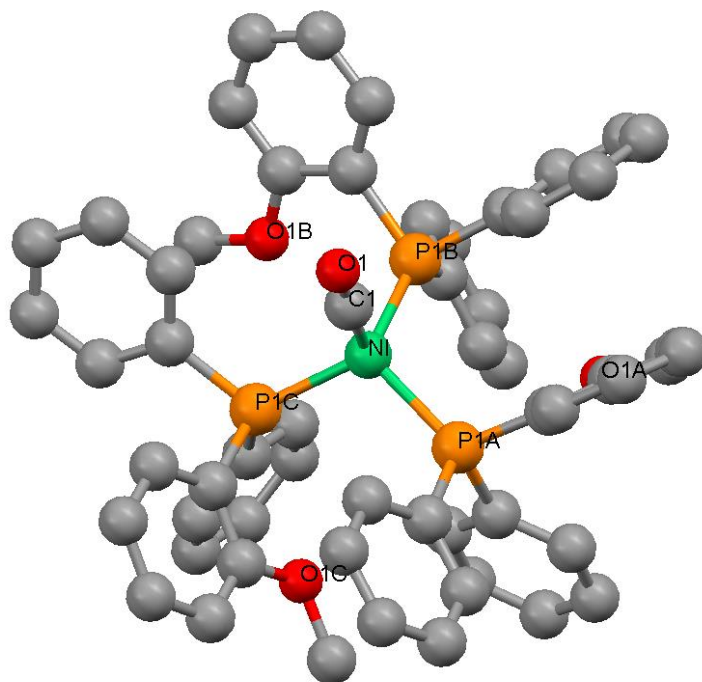


Abb. 21. Molekülstruktur von $[(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P})_3\text{Ni}(\text{CO})]\cdot\text{DMF}$ (**7**) (ohne H-Atome, cokrystallisiertes DMF nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ni-C1 1,755(3), Ni-P1A 2,2237(9), Ni-P1B 2,2234(9), Ni-P1C 2,2319(9), C1-O1 1,159(4), C1-Ni-P1A 107,34(11), C1-Ni-P1B 102,71(11), C1-Ni-P1C 108,15(11), P1A-Ni-P1B 112,27(3), P1A-Ni-P1C 110,70(3), P1B-P1C 115,00(3).

Das Nickel(0)-Zentrum wird in dieser Verbindung tetraedrisch von drei Phosphanliganden und einem Kohlenmonoxidliganden umgeben. Da Atomabstände und Bindungswinkel im normalen Bereich für phosphanstabilisierte Nickelcarbonylkomplexe liegen, sollen sie an dieser Stelle nicht diskutiert werden ^[126,127]. Auf eine weitere Charakterisierung der Verbindung wurde auf Grund der geringen isolierten Substanzmenge verzichtet.

2.1.2.10. Der dimere Nickel(I)komplex $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2(\text{Mes}_2\text{P})_2\text{Ni}_2]$ als Nebenprodukt einer alternativen Synthese von $[(\text{Mes}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$

Auch bei der Synthese von $[(\text{Mes}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1k**) treten in größerem Umfang Nebenreaktionen auf, wenn nicht das in Abschnitt 2.1.2.2. beschriebene Protokoll verwendet, sondern die Synthese ausgehend von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ und BSA versucht wird.

Führt man die Reaktion in Anwesenheit von Mes_2PH durch, entfernt das als Lösungsmittel verwendete THF vollständig und nimmt das entstehende Öl in Diethylether auf, so fällt aus dieser Lösung ein grünlich gefärbtes Rohprodukt aus. Durch fraktionierende Kristallisation in Toluol lässt sich das isolierte Produktgemisch trennen. Dabei wurde zuerst eine tiefgrüne Verbindung in kristalliner Form isoliert. Später kristallisieren dann gelbe Nadeln, die anhand ihres ^1H -NMR-Spektrums als $[(\text{Mes}_2\text{PH})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_4$ (**1k**) identifiziert wurden. Die tiefgrüne Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse als $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2(\text{Mes}_2\text{P})_2\text{Ni}_2](\mathbf{8}) \cdot 4 \text{ Toluol}$ identifiziert. Abbildung 22 zeigt die Molekülstruktur dieser Verbindung. Wie dort zu sehen ist, sind die beiden Nickel(I)-Zentren über eine Metall-Metallbindung (Ni-NiA : 2,36 Å) miteinander verbunden, und zwei $(\text{Mes}_2\text{P}^{(-)})$ -Anionen fungieren als Brückenliganden. An jedes Nickelzentrum ist außerdem ein Mes_2PH -Ligand koordiniert. Das Wasserstoffatom, das direkt an das Phosphoratom gebunden ist, konnte bei der Strukturlösung lokalisiert werden. Somit handelt es sich bei dieser Ni(I)-Verbindung um einen dinuklearen 16VE-Komplex. Diese Verbindung lässt sich auch aus Diethylether als $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2(\text{Mes}_2\text{P})_2\text{Ni}_2] \cdot 2 \text{ Et}_2\text{O}$ bzw. aus THF als $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2(\text{Mes}_2\text{P})_2\text{Ni}_2] \cdot 3 \text{ THF}$ isolieren.

Untersuchungen zur Bildung von (**8**) haben gezeigt, dass der initiale Schritt wahrscheinlich eine Reaktion von BSA mit dem Phosphan ist. Indizien dafür sind, dass keine Grünfärbung der Reaktionslösung beobachtet wird, wenn nur $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ und Mes_2PH in THF miteinander umgesetzt werden. Bei dieser Umsetzung scheint sich lediglich langsam $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ zu bilden. Eine oxidative Addition des Liganden an das Nickelzentrum^[128], als ein denkbarer Weg zur Bildung von (**8**) wird nicht beobachtet. Es zeigt sich, dass die Zugabe von BSA nach 2 h zu einem Rohprodukt von (**1k**) führt, dass deutlich weniger mit (**8**) verunreinigt ist, verglichen mit dem Rohprodukt, dass durch nahezu simultane Zugabe von BSA und Mes_2PH zu $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ in THF erhalten wurde. Diese Beobachtung lässt sich wie folgt interpretieren.

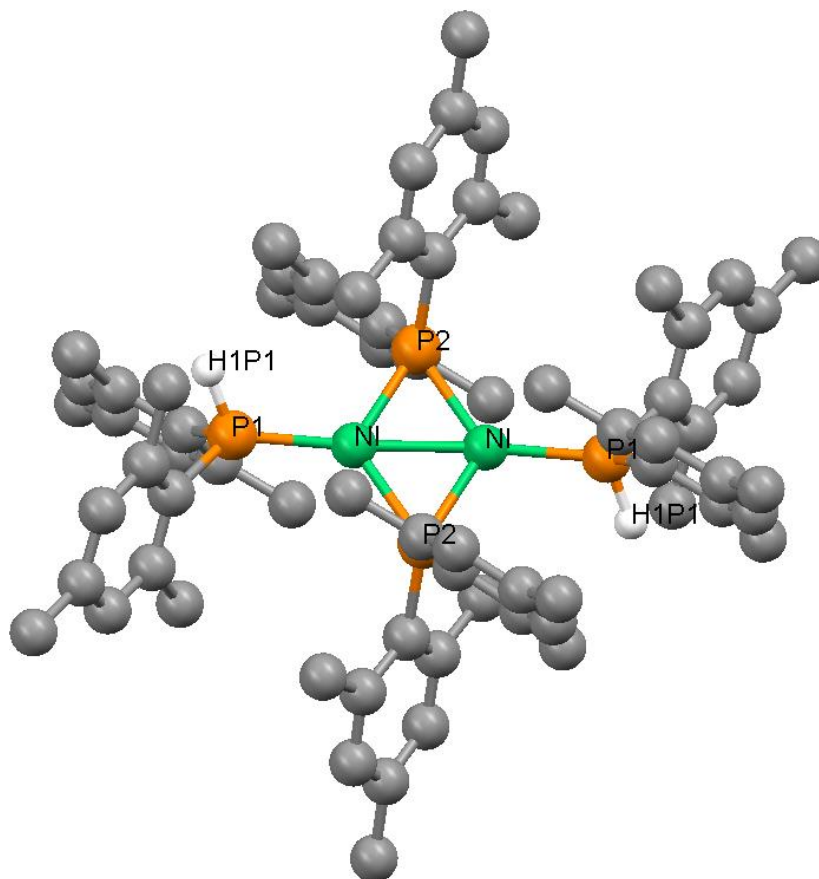


Abb. 22. Molekülstruktur von $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2(\text{Mes}_2\text{P})_2\text{Ni}_2](\mathbf{8}) \cdot 4 \text{ Toluol}$ (ohne H-Atome, mit Ausnahme von P-H; kokristallisiertes Toluol nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-Ni# 2,3558(9), Ni-P1 2,1604(10), Ni-P2 2,1969(11), Ni-P2# 2,1761(12), P1-Ni-P2 116,70(4), P1-Ni-P2# 128,19(4), Ni-P2-Ni# 65,19(3). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # -x+2, -y+2, -z+1.

Durch die Bildung von $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ liegt nur wenig Mes_2PH unkoordiniert in Lösung vor, und die Bildung von **(8)**, die wahrscheinlich auf die Reaktion von BSA mit unkoordinierten Mes_2PH im ersten Schritt zurückgeht, kann nur in untergeordnetem Maße eintreten. Diese Reaktion erlangt aber stärkeres Gewicht, wenn Mes_2PH und BSA nahezu zeitgleich und bei tiefen Temperaturen zu einer Suspension von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ gegeben werden, da der Ligandaustausch zu $[(\text{Mes}_2\text{PH})_2\text{Ni}(\text{cod})]$ langsam im Vergleich mit anderen Phosphanen abläuft und somit viel unkoordiniertes Phosphan in Lösung vorliegt. Die Reaktion von Anhydriden und sekundären Phosphanen ist bereits in der Literatur beschrieben [129].

In Lösung scheint Verbindung **(8)** allerdings nicht in der im Festkörper gefundenen Form vorzuliegen. Die ^{31}P -NMR-Spektren dieser Verbindung deuten auf ein Gemisch mehrerer verschiedener Substanzen in Lösung hin. Rückschlüsse auf die Struktur können anhand der

Spektren allerdings nicht gezogen werden. Es kann lediglich durch Aufnahme eines ^1H -gekoppelten Phosphorspektrums belegt werden, das sowohl $\text{Mes}_2\text{PH-}$ als auch $\text{Mes}_2\text{P}^{(-)}$ -Liganden in diesem Gemisch enthalten sind.

2.1.2.11. N-heterocyclische Carbene (NHC) als Liganden in nickelacyclischen Carboxylaten.

Mit Blick auf die Literatur kann man zusammenfassend sagen, dass im Wesentlichen nur Neutralliganden mit Stickstoff- bzw. Phosphordonoratomen zur Stabilisierung nickelacyclischer Carboxylate geeignet sind.

Auf der anderen Seite ist bekannt, dass sich N-heterocyclische Carbene (NHC) in vielerlei Hinsicht phosphananalog verhalten. Umso überraschender ist es, dass bis jetzt kein Nickelacyclus mit einem NHC isoliert wurde. Im Hinblick auf mögliche katalytische Anwendungen scheint es deshalb sinnvoll, die NHCs als Liganden für nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** zu erschließen.

2.1.2.12. Darstellung von $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ und $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_2$

Um Verbindungen zu erhalten, in denen das nickelacyclische Carboxylat durch N-heterocyclische Carbene („NHC’s“) stabilisiert ist, wird auf die bewährte Ligandaustauschreaktion, ausgehend von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1c**), zurückgegriffen. Wird zu einer Suspension dieser Verbindung in THF ein Äquivalent 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden (IMes) gegeben, löst sich der grüne Ausgangsstoff auf, und es bildet sich eine klare gelbe Lösung, aus der sich augenblicklich ein gelber Feststoff abscheidet. Die Elementaranalysedaten dieser Verbindung stimmen gut mit den für $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1r**) berechneten Werten überein (ber.: C 67,72 H 6,47 N 8,17 %; gef.: C 67,58 H 6,46 N 8,07 %). Das Infrarotspektrum dieser Verbindung weist eine starke Resonanz $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{O})$ bei 1617 cm^{-1} auf. Diese Signallage ist typisch für mononukleare Verbindungen des Typs **1** ^[107,108].

Letztendlich kann die aus diesen analytischen Daten angenommene Struktur von (**1r**) auch durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die dafür benötigten Einkristalle lassen sich direkt aus der Reaktionslösung gewinnen, wenn ein Überschuss von IMes (1,5-2 Äquivalente) eingesetzt wird, um die Kristallisation zu verzögern. Das erhaltene Strukturmotiv (R etwa 0,1) ist in Abbildung 23 gezeigt.

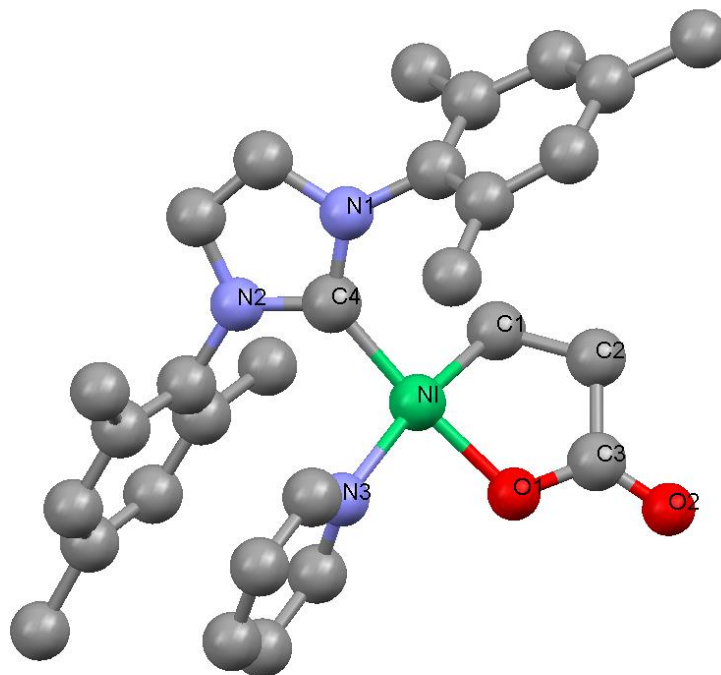


Abb. 23. Strukturmotiv von $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1r**)

Bei Verbindung (**1r**) handelt es sich um das erste NHC-stabilisierte nickelacyclische Carboxylat. Da aber nur ein Strukturmotiv erhalten wurde, können Atomabstände und Bindungswinkel nicht vergleichend diskutiert werden.

Die NMR-Spektren von (**1r**) in $\text{d}_7\text{-DMF}$ zeigen, dass diese Verbindung in Lösung nicht als einheitliche Spezies vorliegt (wie dass im Feststoff der Fall ist). Schon im ^1H -NMR-Spektrum (Abb. 24) ist deutlich zu erkennen, dass in Lösung zwei unterschiedliche Typen von Nickelacylen gebildet werden.

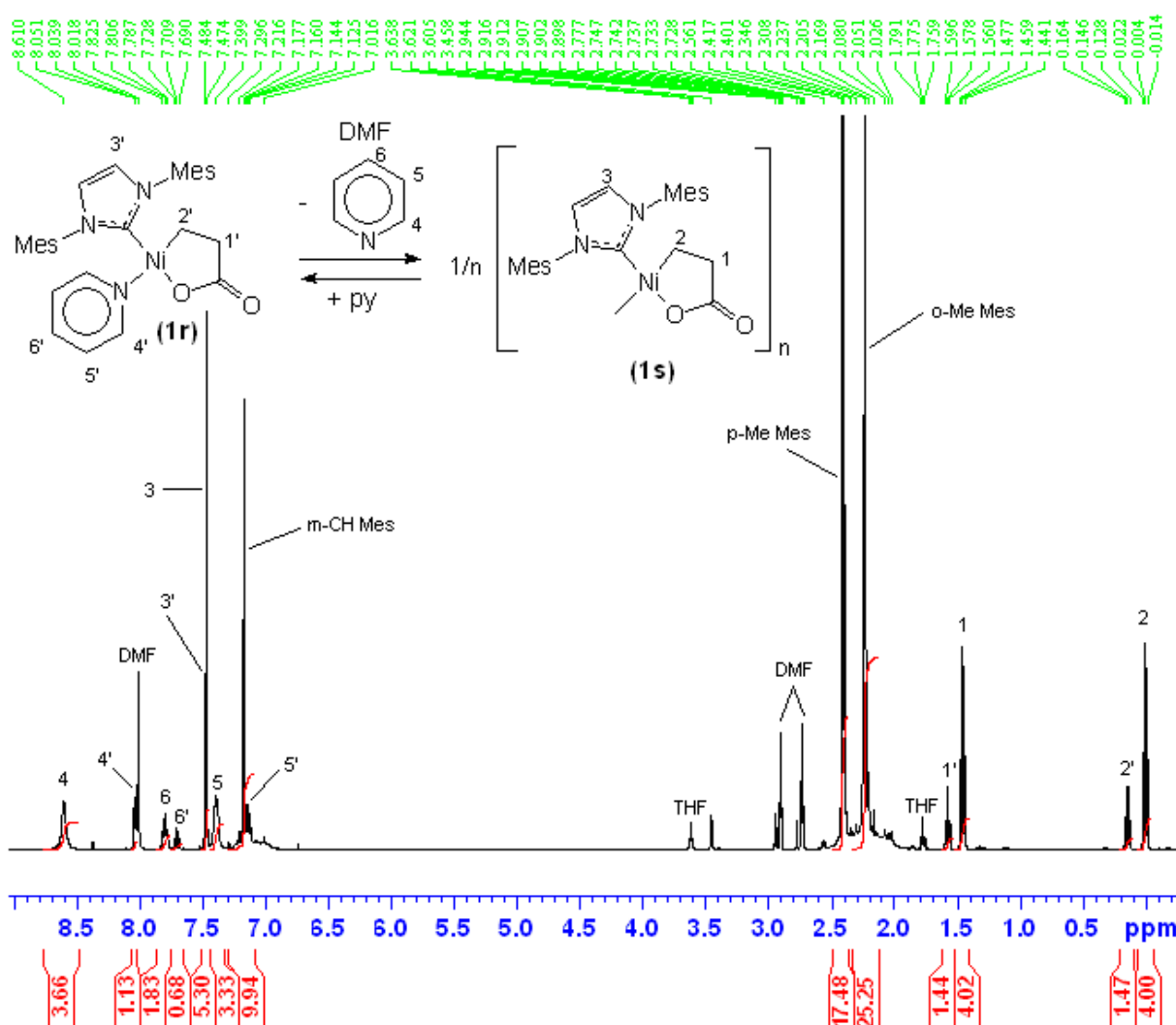
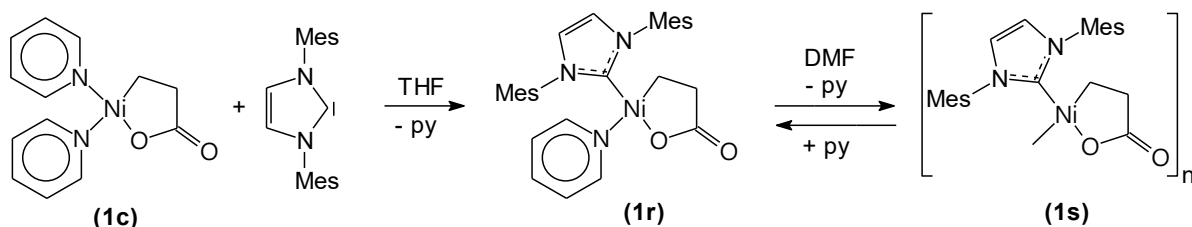


Abb. 24. ^1H -NMR-Spektrum von **(1r)** in d_7 -DMF.

Es darf angenommen werden, dass es sich hierbei um die im Festkörper charakterisierte Verbindung **(1r)** und ein durch Pyridinfreisetzung entstandenes Oligomeres **(1s)** unbekannter Struktur handelt (Schema 34).



Schema 34. Bildung von **(1r)** und **(1s)**.

Unter den gewählten Bedingungen (Lösungsmittel: d_7 -DMF; 300 K) ist es also möglich, die beiden im Gleichgewicht vorliegenden Spezies direkt zu beobachten. Dabei sind die Signale bei

0,15 ppm (t, $^3J = 7,2$ Hz) und 1,58 ppm (t, $^3J = 7,2$ Hz) der Propionatuntereinheit des mononuklearen Komplexes (**1r**) zuzuordnen. Ebenfalls zu dieser Verbindung gehören die Signale des IMes-Liganden bei 2,24 ppm (*o*-CH₃ Mes), 2,40 ppm (*p*-CH₃ Mes), 7,18 ppm (*m*-CH Mes) und 7,48 ppm (CH) sowie die des koordinierten Pyridins bei 7,14 ppm (*m*-CH), 7,71 ppm (*p*-CH) und 8,04 ppm (*o*-CH).

Die Signale der Propionateinheit der zweiten Verbindung (**1s**) sind hochfeldverschoben und werden bei 0,00 ppm (t, $^3J = 7,2$ Hz) bzw. 1,46 ppm (t, $^3J = 7,2$ Hz) gefunden. Nahezu unverändert sind die Signallagen des IMes-Liganden mit Werten von 2,24 ppm (*o*-CH₃ Mes), 2,42 ppm (*p*-CH₃ Mes), 7,18 ppm (*m*-CH Mes) und 7,48 ppm. Ein Indiz dafür, dass es sich bei dieser Verbindung tatsächlich um ein Oligomeres handelt, ist das Vorliegen eines nicht koordinierten Pyridinmoleküls pro Monomereinheit des postulierten Oligomeren in der Lösung, das die typischen Signale bei 7,40 ppm, 7,81 ppm und 8,61 ppm zeigt.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum findet man die kompletten Signalsätze von zwei leicht unterschiedlichen, NHC-stabilisierten Nickelacyclen des Typs **1** (siehe experimenteller Teil).

Am Beispiel der Verbindung (**1r**) kann also gezeigt werden, dass es möglich ist, nickelacyclische Carboxylate mit NHC-Liganden zu stabilisieren und zu isolieren. Anders als bei einzähnigen Pyridin- oder Amidinliganden scheint es bei dieser Ligandklasse auch möglich zu sein, oligomere Verbindungen des Typs **1**, möglicherweise in Analogie zu Phosphanliganden, darzustellen. Das gelingt auch, wenn in der oben beschriebenen Ligandaustauschreaktion DMF als Solvens eingesetzt wird. Destilliert man das Lösungsmittel dann vollständig per Kälte destillation ab und nimmt das zurückbleibende gelbe Öl in Diethylether auf, so fällt die oligomere Verbindung $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n$ aus. Das ^1H -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt, dass es sich hier um den bereits in Lösungen von (**1r**) beobachteten, zweiten Nickelacyclus (**1s**) handelt. Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus der etherischen Mutterlauge bei 5 °C isoliert werden. Wie Abbildung 24 zeigt, handelt es sich um eine dinukleare Nickelverbindung $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_2$, in der die beiden quadratisch planar koordinierten Nickelzentren über die endocyclischen Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. So bildet sich ein Vierring, der aus zwei Nickel- und zwei Sauerstoffatomen besteht. Dieser Typ von Oligomeren ist für Verbindungen vom Typ **1** neu und wurde bei Einsatz von Phosphanliganden bisher nicht beobachtet. Das zeigt, dass die bei den Phosphanliganden gefundenen Regeln für den Strukturtyp des gebildeten Oligomeren nicht auf NHC-Liganden übertragen werden können, die andere Donoratome und auch eine grundlegend andere Ligandgeometrie aufweisen.

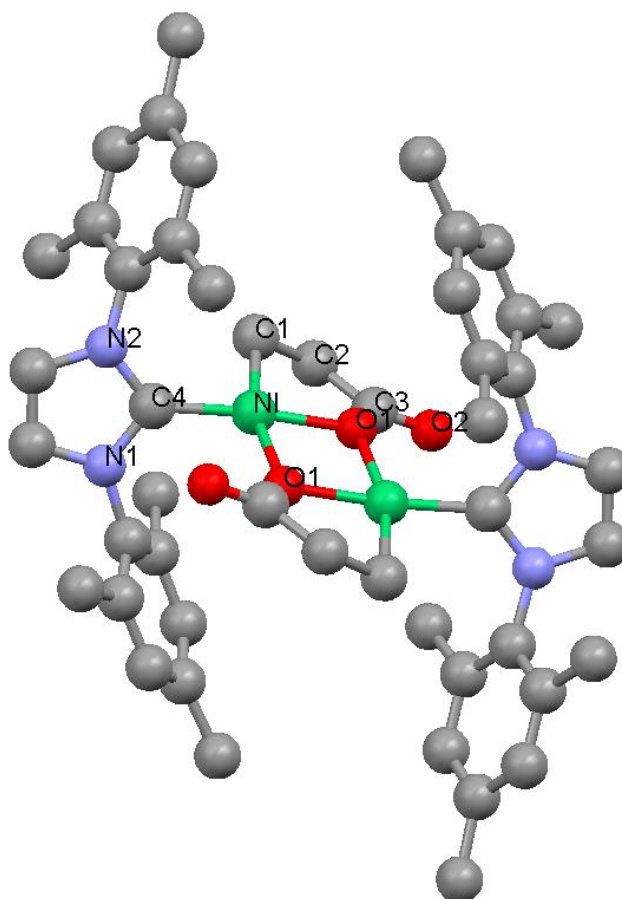


Abb. 24. Molekülstruktur von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_2$ (**1s**) (ohne H-Atome).

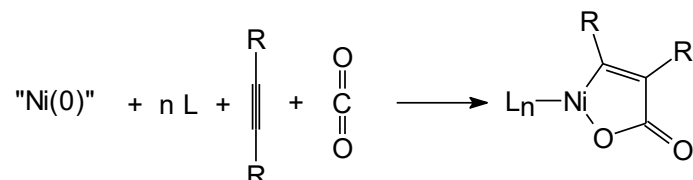
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-C4 1,845(3), Ni-O1# 1,971(2), Ni-C1 1,908(3), Ni-O1 1,908(2), C1-C2 1,525(4), C2-C3 1,513(4), C3-O1 1,320(4), C3-O2 1,223(4), C4-Ni-O1# 102,45(11), C4-Ni-C1 94,17(13), O1#-Ni-O1 78,40(10), C1-Ni-O1 85,49(11), Ni-O1-Ni# 101,6(1), N1-C4-N2 103,9(2). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # -x+2, -y+1, -z.

Ein der Verbindung (**1s**) ähnliches, dimeres nickelacyclisches Carbamat mit einem Imin als Neutralligand wurde bereit von *Walther et al.* beschrieben ^[122].

Mit der Synthese der Verbindungen (**1r**) und (**1s**) kann gezeigt werden, dass N-heterocyclischen Carbene als Liganden für nickelacyclische Carboxylate geeignet sind. Das berechtigt zu der Annahme, dass basierend auf diesen Verbindungen selbst oder auf NHC-stabilisierten Nickel(0)-Verbindungen neue Katalysen unter Nutzung von Kohlendioxid entwickelt werden können.

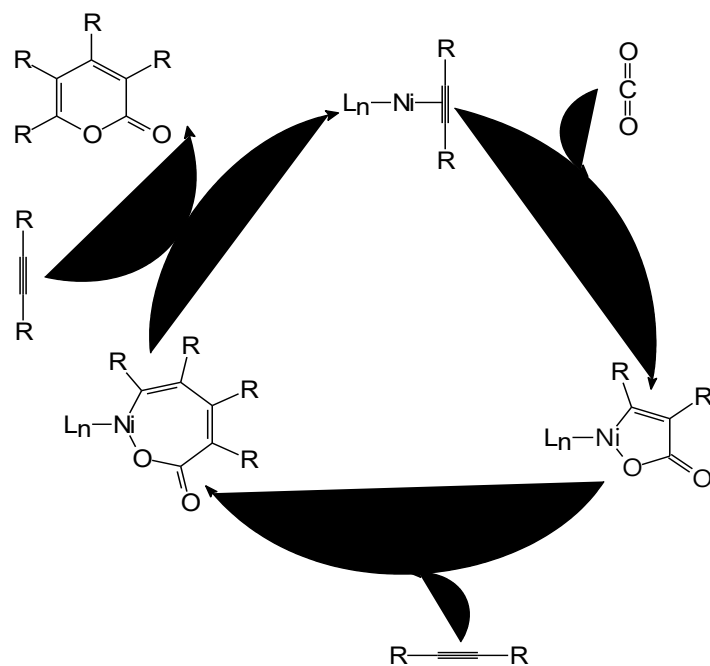
2.1.3. Neue nickelacyclische Carboxylate des Typs 2

Verbindungen des Typs **2** lassen sich durch oxidative Kopplung von Alkinen und Kohlendioxid am ligandstabilisierten Nickel(0)-Rumpf darstellen, wie in Schema 35 gezeigt. Als Nickel(0)-Verbindungen werden dazu z. B. [(cdt)Ni] oder [(cod)₂Ni] verwendet.



Schema 35. Synthesestrategie zu Verbindungen des Typs 2.

Als erster Vertreter dieser Verbindungsklasse wurde [(tmeda)Ni(C(Me)=C(Me)-COO)] von *Hoberg et al.* 1982 ^[56] ausgehend von 2-Butin synthetisiert. Obwohl im Laufe der folgenden Jahre weitere Derivate dargestellt wurden, konnte bisher nur die Molekülstruktur des Derivates [(tmeda)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2a**) mittels Röntgenstrukturanalyse von unserer Arbeitsgruppe bestimmt werden ^[48]. Da Verbindungen des Typs **2** sowohl Intermediate der nickelkatalysierten Cooligomerisierung von Alkinen und CO₂ zu Pyronen (Schema 36, siehe dazu auch Kapitel 1.2.4.) als auch metallorganische Bausteine für organische Reaktionen sind, ist die detaillierte Untersuchung ihrer Struktur, Eigenschaften und Reaktivität von besonderem Interesse.



Schema 36. Postulierter Mechanismus der nickelkatalysierten Pyronsynthese.

2.1.3.1. Die Molekülstruktur von [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2b**)

2,2'-Bipyridin ist ein Ligand, der die stöchiometrische Kopplung von Kohlendioxid mit Alkinen am Nickel(0)-Rumpf ^[72] ermöglicht. Folgt man der Literatur ^[47], so lässt sich beispielsweise ausgehend von 3-Hexin die Verbindung [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2b**) darstellen (Literaturausbeute 65 % d. Th.). Bei sorgfältiger Arbeitsweise lässt sich die Ausbeute allerdings auf etwa 90 % der Theorie steigern. Aufgrund der einfachen Isolierbarkeit eignet sich (**2b**) insbesondere als Ausgangsstoff in stöchiometrischen Folgereaktionen. Zur Absicherung der Struktur und zum Vergleich wurde daher die Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abb. 25).

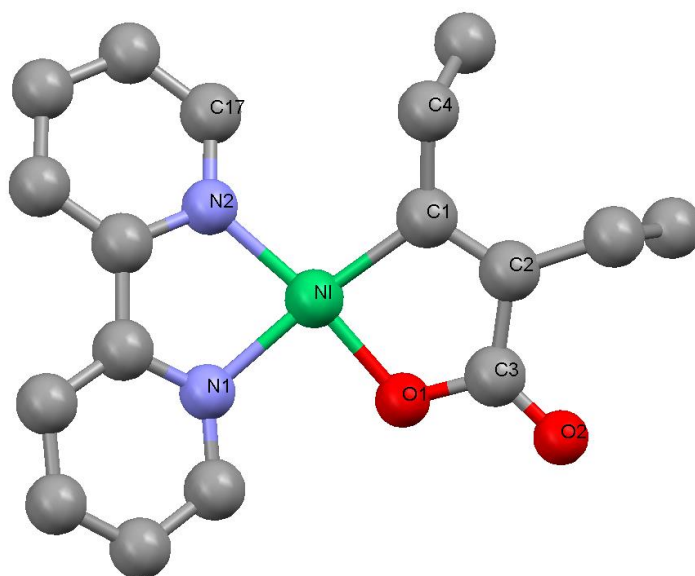


Abb. 25. Molekülstruktur von [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2b**) (ohne H-Atome).

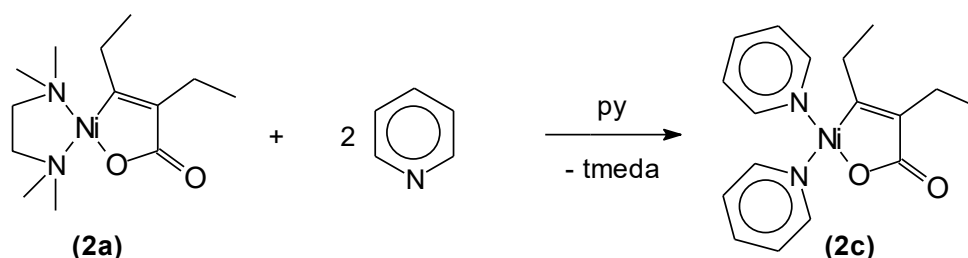
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,953(2), Ni-N2 1,903(2), Ni-C1 1,926(3), Ni-O1 1,848(2), C1-C2 1,346(4), C2-C3 1,476(4), C3-O1 1,341(4), C3-O2 1,232(3), N1-Ni-N2 82,63(10), N2-Ni-C1 102,74(11), N1-Ni-O1 90,28(9), C1-Ni-O1 85,70(11).

In dieser Verbindung ist das Nickel in verzerrt quadratisch planarer Koordination von den beiden Stickstoffatomen des Bipyridinliganden, dem sp²-hybridisierten Kohlenstoffatom C1 und dem Sauerstoffatom O1 der Carboxylatfunktion umgeben. Der Winkel zwischen den Ebenen N1NiN2 und C1NiO1 als Maß für die Verzerrung beträgt etwa 16,8 °, bedingt durch sterische Wechselwirkungen zwischen dem *ortho*-Wasserstoffatom an C17 und der CH₂-Gruppe C4. Der Winkel N1-Ni-N2 ist mit 82,63 ° aufgrund der Ligandgeometrie deutlich kleiner als der im analogen tmeda-Komplex (86,50 °). Abstände und Winkel im Nickelacyclus selbst weisen jedoch keine signifikanten Unterschiede zu den Literaturwerten auf und sollen deshalb nicht diskutiert werden.

2.1.3.2. Synthese und Charakterisierung von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$

Bei den Verbindungen des Typs **1** hat sich gezeigt, dass pyridinstabilisierte nickelacyclische Carboxylate aufgrund des fehlenden Chelateffektes der Neutralliganden und der einfachen Substituierbarkeit des Pyridins durch andere Donoren hervorragende Ausgangsstoffe für Ligandaustauschreaktionen sind. Aus diesem Grund erscheint es sinnvoll, ein analoges Derivat des Typs **2** zu synthetisieren.

Dazu wird das aus der Literatur bekannte Derivat $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (**2a**)^[48] in Pyridin aufgenommen. Dabei löst sich der orangefarbene Ausgangsstoff unter Grünfärbung auf. Destilliert man nun das Lösungsmittel komplett ab, und damit auch das freigesetzte tmeda, so erhält man grünes $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (**2c**) in quantitativer Ausbeute (Schema 37).



Schema 37. Darstellung des pyridinstabilisierten Komplexes (**2c**)

Im ^1H -NMR-Spektrum von (**2c**) in $\text{d}_6\text{-DMSO}$ (Abb. 26) findet man die Resonanzen der beiden CH_3 -Gruppen als Triplets bei 0,46 bzw. 0,76 ppm. Die dazugehörigen Signale der CH_2 -Gruppen der Ethylsubstituenten werden bei 0,92 und 1,80 ppm als Quartetts beobachtet. Dabei können die stärker hochfeldverschobenen Signale der Ethylgruppe an C1 (das ist das an Nickel gebundene C-Atom) zugeordnet werden. Das Spektrum wird durch die Resonanzen der beiden Pyridinliganden bei 7,37 (*m*-CH); 7,80(*p*-CH); 8,55 (*o*-CH) und 9,08 (*o*-CH') vervollständigt.

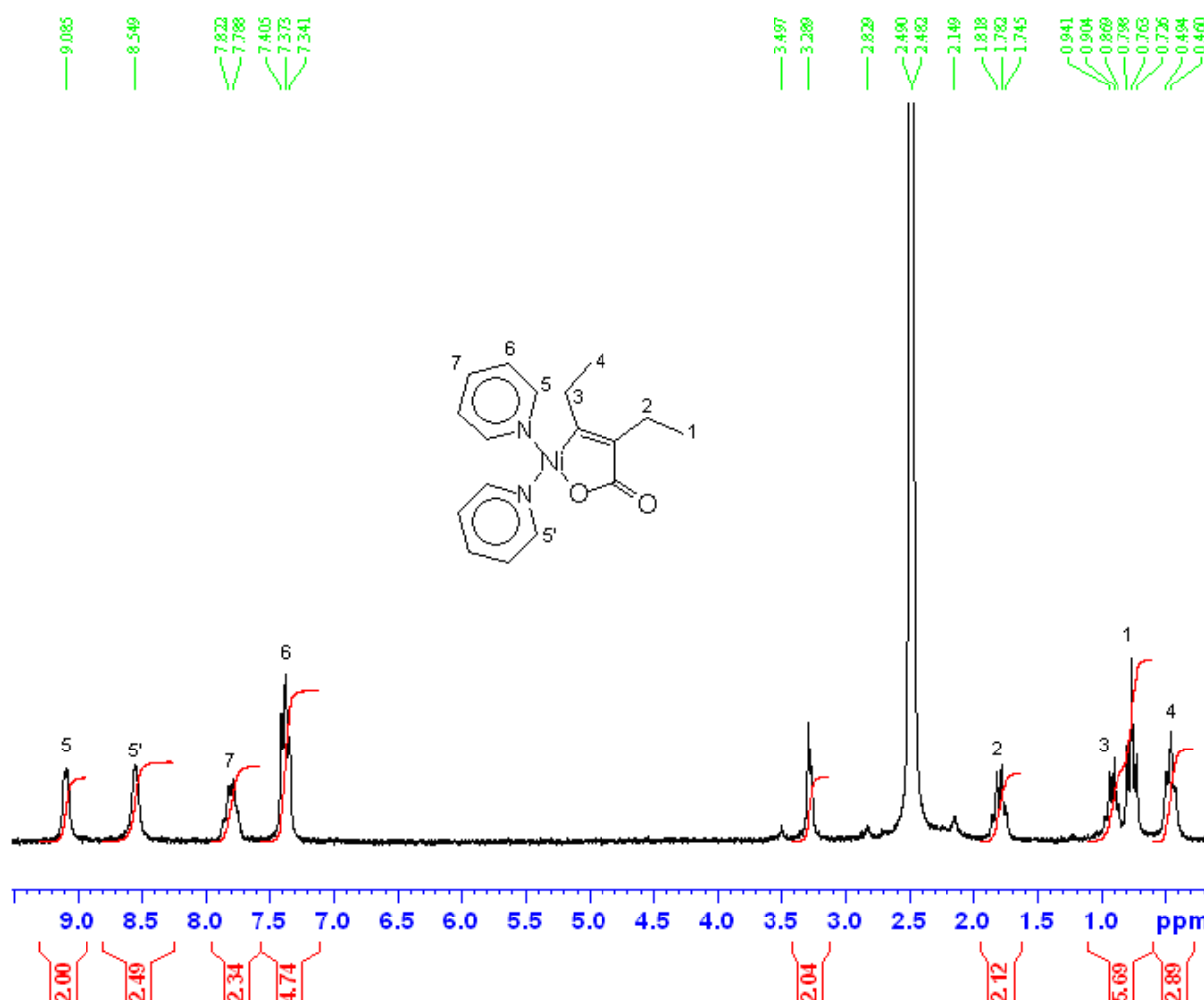


Abb. 26. ^1H -NMR-Spektrum von **(2c)** in d_6 -DMSO.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Resonanzen für die beiden Ethylgruppen bei 14,1 (CH_3), 14,8 (CH_3), 20,5 (CH_2) und 24,6 ppm (CH_2) gefunden. Für die Kohlenstoffatome der Pyridinliganden werden Signallagen von 124,8 (*m*-CH py), 137,8 (*p*-CH py) und 152,2 (*o*-CH py) beobachtet und die Resonanz bei 178,9 ppm lässt sich der Carboxylatfunktion zuordnen.

Die Hochfeldverschiebung des Carboxylatkohlenstoffatoms, im Vergleich mit Verbindungen des Typs **1**, kann durch die Konjugation der Doppelbindung erklärt werden und entspricht somit den in der Literatur geschriebenen Beispielen. Die Signallagen der noch fehlenden Kohlenstoffatome der Doppelbindung lassen sich auch bei längeren Messzeiten nicht finden, können jedoch durch ein HMBC-Experiment bei 139,0 und 159,0 ppm lokalisiert werden.

Die Daten der Elementaranalyse von **(2c)** entsprechen mit C 59,52, H 5,88 und N 8,17 % in guter Näherung den berechneten Werten von C 59,15, H 5,95 und N 8,51 %. Auch die

Valenzschwingung der C=O-Funktion im Infrarotspektrum weist mit 1619 cm^{-1} eine mit anderen Verbindungen des Typs **2** vergleichbare Lage auf (z. B. **(2a)**: $\nu(\text{C=O})\ 1616\text{ cm}^{-1}$).

Durch Kristallisation aus Pyridin lassen sich von Verbindung **(2c)** für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. Die so ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 27 gezeigt.

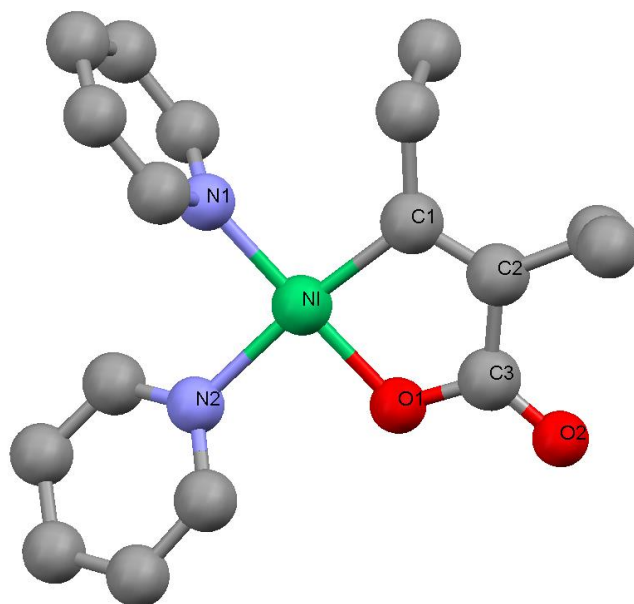


Abb. 27. Molekülstruktur von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (**(2c)**) (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,895(4), Ni-N2 1,997(4), Ni-C1 1,909(4), Ni-O1 1,864(3), C1-C2 1,344(6), C2-C3 1,468(6), C3-O1 1,315(5), C3-O2 1,239(5), N1-Ni-N2 92,08(15), N1-Ni-C1 93,51(17), N2-Ni-O1 89,30(14), C1-Ni-O1 85,01(16).

Beim Vergleich der Abstände und Winkel in **(2c)** mit denen des Ausgangsstoffs $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})\text{-COO})]$ (**(2a)**), lassen sich Unterschiede feststellen, die auf den Wechsel von einem harten, sp^3 -hybridisierten Amindonorliganden hin zu einem weicheren, sp^2 -hybridisierten Pyridinstickstoffatom als Donor zurückzuführen sind. Das führt zum Beispiel zu einer signifikanten Verkürzung der Ni-C-Bindung in **(2c)** auf 1,909(4) Å (tmeda-Komplex: Ni-C 1,944(7) Å) aufgrund des veränderten trans-Einflusses des Stickstoffatoms N2. Auch unterscheiden sich die Bindungsabstände N1-Ni (1,895 Å) und N2-Ni (1,997 Å) in **(2c)** deutlicher als in **(2a)** (N1-Ni 1,987 Å; N2-Ni 2,010 Å).

Darüber hinaus weisen die Abstände im nickelacyclischen Teil der beiden Verbindungen keine weiteren signifikanten Veränderungen auf.

Die erfolgreiche Synthese von **(2c)** ermöglicht es, ähnlich wie bei Verbindungen des Typs **1**, neue Derivate durch einfache Ligandaustauschreaktionen darzustellen. Die so erreichte

Variation der Neutralliganden könnte sich bei der Suche nach neuen Anwendungen für Typ-2-Verbindungen in der organischen Synthesechemie, aber auch bei Untersuchungen zur nickelassitierten Pyronsynthese als nützlich erweisen.

2.1.3.3. Phosphane als Liganden in Verbindungen des Typs 2

Die klassischen Steuerliganden der nickelkatalysierten Pyronsynthese aus Alkinen und CO₂ sind die Phosphane (Schema 36, S. 66) ^[45]. Dabei fanden anfangs Chelatliganden, später jedoch zunehmend einzähnige Phosphane Verwendung ^[47,49,50]. Isolierte phosphanstabilisierte Verbindungen des Typs 2 als potentielle Intermediate dieser Katalyse sind rar; es sind lediglich zwei, vergleichsweise spärlich charakterisierte Derivate mit dcpe als Ligand bekannt ^[72]. Mit einzähnigen Phosphanen – den besonders wirksamen Steuerliganden - wurde bisher noch kein Nickelacyclus des Typs 2 charakterisiert.

Da die katalytische Pyronsynthese bei Verwendung von Phosphanen unter verhältnismäßig drastischen Bedingungen durchgeführt wird (110 °C, 1MPa CO₂-Anfangsdruck bei -50°C), erscheint es möglich, unter milderer Bedingungen ein Intermediat vom Typ 2 zu isolieren. Als Ligand wurde dazu Cy₃P gewählt, da dieser Ligand unter Katalysebedingungen nur langsam reagiert (was das Abfangen von Intermediaten erleichtern könnte) und das Kopplungsprodukt möglicherweise in Analogie zur Cy₃P-stabilisierten Verbindung des Typs 1 schwerlöslich und daher einfach separierbar ist.

Führt man die Reaktion unter ähnlichen Bedingungen wie die Synthese von (2a) ^[48] durch, lässt sich jedoch kein nickelacyclisches Carboxylat nachweisen. Als Produkt dieser Reaktion ausgehend von [(cod)₂Ni], zwei Äquivalenten Cy₃P und 3-Hexin unter CO₂-Atmosphäre wurde eine blassgelbe, fast farblose Substanz isoliert. Aus dem ¹H-NMR-Spektrum kann keine Aussage zur Identität der Verbindung gezogen werden, da sich hier die einzelnen Signale zu stark überlagern. Im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei 48,6 ppm gefunden, welches einem koordinierten Cy₃P-Liganden zuzuordnen ist. Aus dem ¹³C-NMR-Spektrum geht hervor, dass es sich um den (Alkin)Nickel(0)-Komplex [(Cy₃P)₂Ni(3,4-η²-C₆H₁₀)] (9) handelt. Für den side-on koordinierten 3-Hexinliganden wurden Signallagen von 15,9(s); 23,3 (t) und 130,2 (dd) beobachtet, was den Erwartungen entspricht ^[130]. Die Signale der Kohlenstoffatome der Cyclohexylringe erscheinen bei 27,6 (s, CH₂ C4), 28,9 (t, CH₂ C3), 31,0 (s, CH₂ C2) und 36,7 (br, CH C1), wobei im Rahmen der NMR-Zeitskala die jeweiligen Kohlenstoffatome aller sechs Cyclohexylringe magnetisch äquivalent sind. Das zeigt, dass in Lösung die Rotation des Liganden um die P-Ni-Bindung schnell ist - verglichen mit der NMR-Zeitskala. Andererseits deutet das Doppeldublett des

Kohlenstoffatoms der Dreifachbindung auf eine gehinderte oder fehlende Rotation um die gedachte Achse durch Nickel und den Schwerpunkt zwischen den beiden Alkinkohlenstoffatomen hin.

Da durch Umkristallisation aus THF für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden, konnte auch die Molekülstruktur für **(9)** im Festkörper bestimmt werden (Abb. 28). Man erkennt das zentrale Nickelatom in trigonal planarer Koordinationssphäre. Das *side on* koordinierte 3-Hexinmolekül ist dabei coplanar zur Ebene P1NiP2. Der Winkel zwischen dieser und der Ebene C1NiC2 beträgt etwa 9°. Durch die Koordination des Alkins kommt es zu einer Aufweitung der Dreifachbindung C1-C2 auf 1,269 Å sowie zur Verkleinerung des Winkel C1C2C3 (bzw. C2C1C5) auf 139,8° (bzw. 141,3°). Abstände und Winkel sind somit mit anderen phosphanstabilisierten Nickel(0)-Alkin-Komplexen vergleichbar^[130,131]. Aufgrund der gefundenen Abstände und Winkel ist Verbindung **(9)** nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Bindungsmodell als Nickel(0)komplex mit *side on* koordiniertem Alkin zu interpretieren und nicht als Nickelacyclopropen mit Nickel in der Oxidationsstufe +2^[132,133].

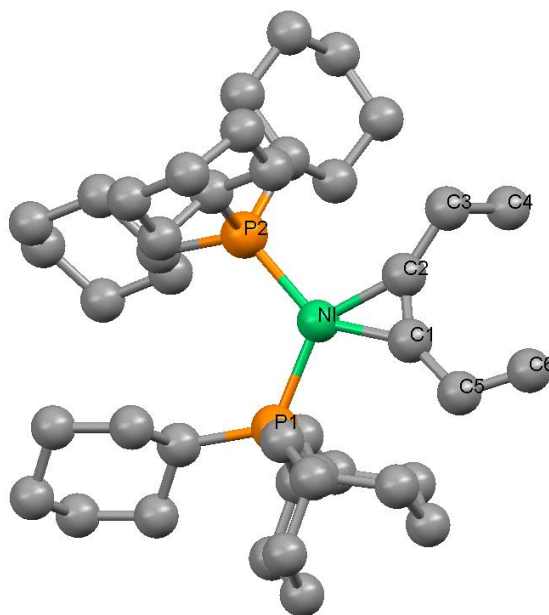


Abb. 28. Molekülstruktur von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(3,4\text{-}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_{10})]$ (**9**) (ohne H-Atome).

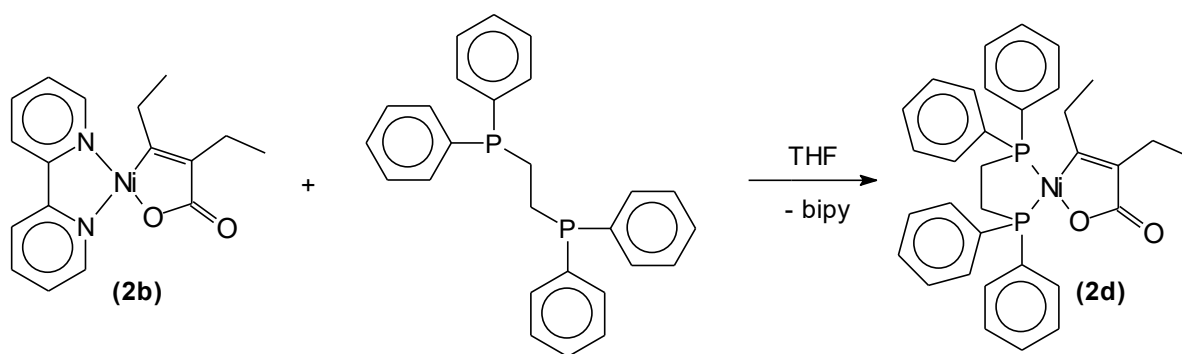
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,1934(7), Ni-P2 2,1848(7), Ni-C1 1,902(3), Ni-C2 1,895(3), C1-C2 1,269(4), P1-Ni-P2 115,26(3), P1-Ni-C1 101,66(9), P2-Ni-C2 104,38(8), C1-Ni-C2 39,04(11), C1-C2-C3 139,8(3), C2-C1-C5 141,3(3).

Da es auch in weiteren Versuchen nicht gelang, auf dem Weg der nickelassistenten, oxidativen Kopplung von 3-Hexin und CO₂ ein phosphanstabilisiertes Derivat des Typs **2** zu

isolieren, wurde auf die bereits bei Verbindungen vom Typ **1** erfolgreich genutzte Ligandaustauschreaktion zurückgegriffen. Als Ausgangsstoff findet dabei der pyridinstabilisierte Komplex (**2c**) Verwendung. Bei einer Umsetzung mit Cy_3P in DMF ist zwar eine deutliche Farbveränderung der anfangs grünen Lösung nach gelb zu verzeichnen, nach Abdestillieren des eingesetzten Lösungsmittels im Vakuum verfestigt sich das gebildete gelborange Öl auch nach Zugabe von Diethylether nicht und man erhält eine gelbe Lösung. Auch ein späterer Austausch des Diethylethers gegen Pentan liefert kaum festes Produkt, sondern es scheidet sich über Nacht eine harzige zweite Phase ab. Da sich also bei dieser orientierenden Umsetzung kein definiertes Produkt isoliert werden konnte, wurde bei einem weiteren Versuch der Diphosphanligand dppe eingesetzt.

Anders als Cy_3P lässt sich dppe durch eine einfache, selektive Ligandaustauschreaktion in ein nickelacyclisches Carboxylat des Typs **2** einführen. Dabei braucht allerdings nicht auf den Pyridinkomplex (**2c**) als Ausgangsstoff zurückgegriffen werden. Wie aus Untersuchungen an Verbindungen des Typs **1** bekannt ist, verdrängt dppe selbst 2,2'-Bipyridin aus Nickelacyclen [70].

Auch hier führt die Reaktion von rotem (**2b**) mit dppe in THF zu einer blassgelben Verbindung, die anhand ihrer NMR-Spektren als $[(\text{dppe})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COO})]$ (**2d**) identifiziert wird.



Schema 38. Darstellung von (**2d**) durch Ligandaustausch.

Da das ^1H -NMR-Spektrum keine Besonderheiten zeigt, werden die Signallagen nicht ausführlich diskutiert (siehe dazu Kapitel 4.4.11.). Im ^{13}C -NMR-Spektrum werden die Resonanzen der Brückenkohlenstoffatome des Liganden sowie die Signale der quartären Kohlenstoffatome auch bei längerer Messzeit (16.000 scans) nicht gefunden, lassen sich aber durch ein HSQC-Experiment bzw. HMBC-Experiment lokalisieren. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (**2d**) beobachtet man zwei Dubletts bei 43,7 und 62,3 ppm für die beiden Phosphoratome des Liganden, was die unsymmetrische Koordination des dppe auf Grund des

unterschiedlichen trans-Einflusses widerspiegelt. Die beobachtete Kopplungskonstante zwischen den beiden Phosphoratomen beträgt 15,6 Hz und ist somit deutlich größer als im Fall der analogen Verbindung des Typs 1 [(dppe)Ni(C₂H₄COO)], wo die Kopplung zwischen den Phosphoratomen so gering ist, dass sie nicht aufgelöst wird ^[70].

Am Beispiel der Verbindung (**2d**) lässt sich gut der Einfluss des Steuerliganden auf die Reaktivität verdeutlichen. Während sich Verbindungen des Typs 2, die durch N-Donorliganden stabilisiert sind, mit Methylenchlorid ^[95] und anderen Alkylhalogeniden ^[96] unter C-C-Bindungsknüpfung umsetzen, sind Lösungen von (**2d**) in Methylenchlorid stabil und zeigen auch im Verlauf mehrerer Tage keine Anzeichen von Reaktion oder Zersetzung. Aus diesen Lösungen lassen sich durch Kühlen auf 5 °C geeignete Kristalle der Zusammensetzung (**2d**)*CH₂Cl₂ für eine Röntgenstrukturanalyse gewinnen. Die Molekülstruktur dieser Verbindung ist in Abbildung 29 dargestellt.

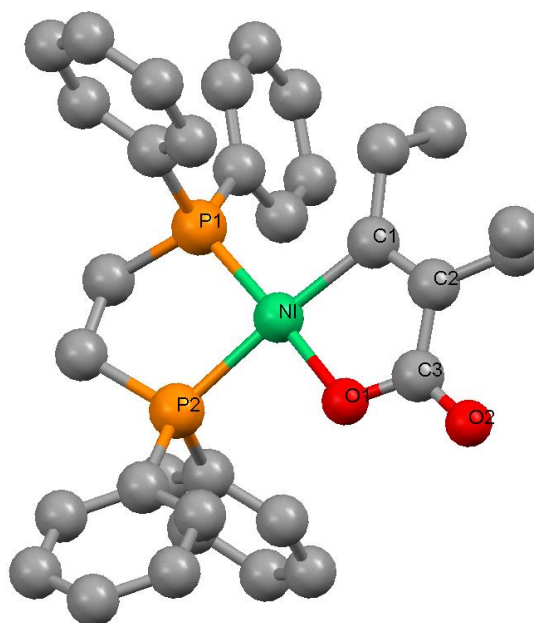


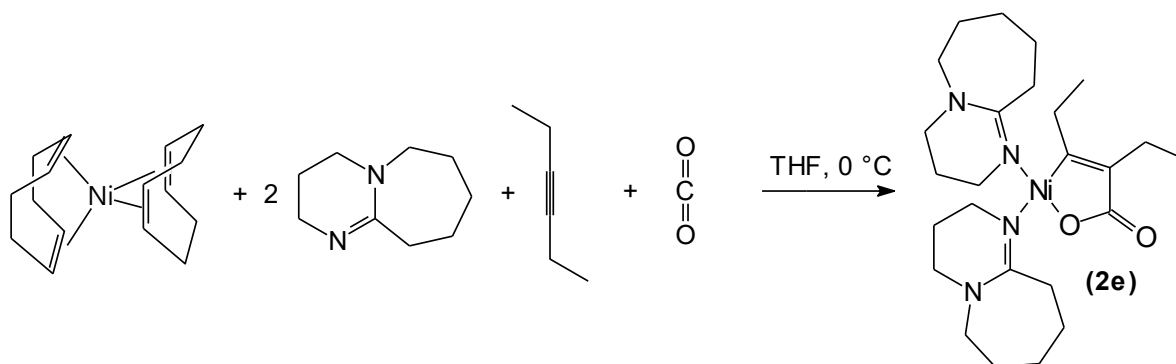
Abb. 29. Molekülstruktur von [(dppe)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2d**)*CH₂Cl₂ (ohne H-Atome, kokristallisiertes CH₂Cl₂ nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,1350(12), Ni-P2 2,2348(12), Ni-C1 1,963(4), Ni-O1 1,886(3), C1-C2 1,337(6), C2-C3 1,487(6), C3-O1 1,299(5), C3-O2 1,228(5), P1-Ni-P2 86,58(5), P1-Ni-C1 97,31(13), P2-Ni-O1 90,63(10), C1-Ni-O1 85,46(16).

Obwohl sich die Reaktivität von (**2d**) deutlich von den Verbindungen des Typs 2 mit Stickstoffdonorliganden unterscheidet, spiegelt sich das nicht in Änderungen von Bindungslängen zwischen den Atomen des Nickelacyclus' wieder. Lediglich eine tendenzielle Aufweitung der Ni-C-Bindung auf 1,963 Å ist zu verzeichnen, sollte aber nicht

überinterpretiert werden. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass der Nickelacyclus (**2d**) das erste phosphanstabilisierte Nickelalacton des Typs 2 ist, welches mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnte.

2.1.3.4. Isolierung und Charakterisierung eines dbu-stabilisierten Nickelalactons vom Typ 2

Die Verwendung stark basischer Steuerliganden hat sich als vorteilhaft erwiesen, um eine effiziente Kopplung von Kohlendioxid und ungesättigten Substraten am Nickel(0)-Zentrum zu bewerkstelligen. Der Einsatz von DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en) liefert hierbei bei der Synthese von Nickelacyclen des Typs 1 ^[76] und des Typs 2 ^[88] gute Ergebnisse. Während jedoch die Verbindung $[(\text{dbu})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ isoliert und charakterisiert wurde, steht dies für dbu-stabilisierte Verbindungen des Typs 2 noch aus. Bisher wurden sie nur *in situ* bei der Synthese von Carbonsäuren aus Alkinen und CO_2 dargestellt und nur anhand ihrer Hydrolyseprodukte charakterisiert. In Anlehnung an das in der Literatur beschriebene Syntheseprotokoll ^[88] ist es möglich, durch Umsetzung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$, DBU und 3-Hexin (Verhältnis 1:2:1) in THF unter CO_2 -Atmosphäre ein nickelacyclisches Produkt (**2e**) zu isolieren (Schema 39).



Schema 39. Darstellung des DBU-stabilisierten Nickelalactons (**2e**)

Dazu wird die, bei der Reaktion bei 0 °C entstandene, orangerote Reaktionslösung über Nacht auf -40°C gekühlt und die entstandenen gelben Nadeln durch Abdekantieren isoliert. Die im Infrarotspektrum des Rohproduktes bei 1604 cm^{-1} gefundene Valenzschwingung der Carbonylfunktion deutet auf das Vorliegen eines Nickelacyclus des Typs 2 hin.

Das wird durch das ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung untermauert. Für die Ethylgruppen des Nickelacyclus werden hier typische Signallagen von 0,73 bzw. 0,86 ppm (2 x CH_3) und 1,11 bzw. 1,73 ppm (2 x CH_2) beobachtet. Da die Resonanzen der Wasserstoffatome des

DBU-Liganden zum großen Teil nicht voneinander separiert sind und sich stark überlagern, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich. Aus dem Verhältnis der Integrale lässt sich aber schließen, dass pro Nickelalacton etwa 2 Moleküle DBU vorhanden sind. Bei genauerer Betrachtung fällt auf, dass neben den oben aufgeführten Signallagen für Ethylgruppen weitere Resonanzen mit deutlich geringerer Intensität (0,79 ppm (CH₃); ca. 1,30 ppm (CH₂)) beobachtet werden. Ob das auf das Vorliegen von mehreren Nickelacyclen im Rohprodukt, auf die gehinderte Rotation der DBU-Liganden oder aber auf die Einstellung von Gleichgewichten zwischen verschiedenen Nickelacyclen (Monomer/Oligomer) ausgehend von einem einheitlichen Rohprodukt im gewählten Lösungsmittel (d₆-DMSO) zurückzuführen ist, konnte nicht geklärt werden.

Zur weiteren Reinigung wurde deshalb aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Dabei wurden sowohl aus Toluol als auch aus THF geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten. Es zeigte sich, dass aus THF [(dbu)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2e**) Lösungsmittelfrei kristallisiert, während aus Toluol [(dbu)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]*0,5 Toluol erhalten wird. Abbildung 30 zeigt die Molekülstruktur von (**2e**).

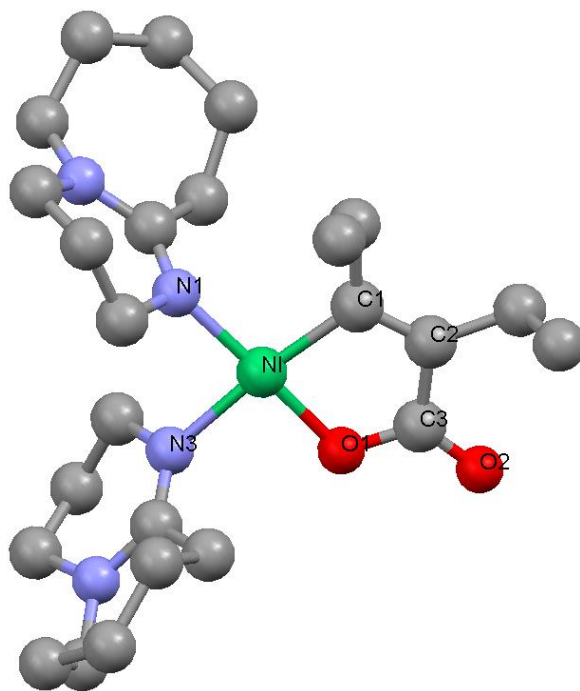


Abb. 30. Molekülstruktur von [(dbu)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2e**) (ohne H-Atome)

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,9128(16), Ni-N3 1,9907(16), Ni-C1 1,900(2), Ni-O1 1,8681(13), C1-C2 1,345(3), C2-C3 1,482(3), C3-O1 1,303(2), C3-O2 1,238(2), N1-Ni-N3 87,95(7), N1-Ni-C1 97,62(8), N3-Ni-O1 89,11(6), C1-Ni-O1 85,37(8).

Ähnlich wie beim DBU-Derivat von **1** ^[76] sind auch in (**2e**) zwei DBU-Liganden an das Nickelatom koordiniert, somit bildet sich ein typischer mononuklearer, quadratisch planarer Nickelkomplex. Dabei sind die Liganden über die Iminstickstoffatome des DBU ans Nickel gebunden. Die Abstände zwischen den Atomen im Nickelalacton sind denen in den anderen isolierten Verbindungen des Typs **2** ähnlich und bedürfen daher keiner weiteren Diskussion. Zur Vervollständigung der Analysendaten wird das aus THF kristallisierte Produkt eingesetzt. Während die Elementaranalysendaten gut mit den berechneten Werten übereinstimmen, treten im ¹H-NMR-Spektrum neben den erwarteten Signallagen auch zusätzliche Resonanzen auf, wenn auch in wesentlich geringerem Umfang als im Rohprodukt. Wahrscheinlich handelt es sich dabei um in geringer Menge auftretende, bisher ungeklärte Zersetzungsprodukte.

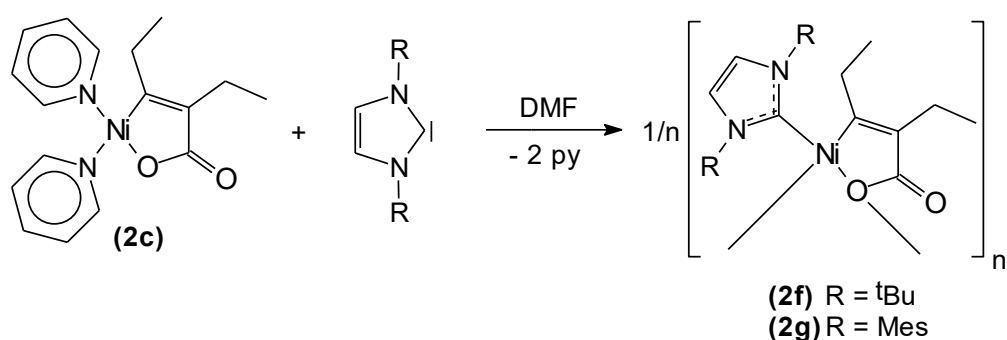
Interessanterweise findet man im ¹³C-NMR-Spektrem von (**2e**) für einige Kohlenstoffatome nicht die erwarteten Singulets, sondern zwei Signale vergleichbarer Intensität. Während dies für einige Kohlenstoffatome des Liganden (z.B. 164,8 u. 164,6 ppm (N=C-N)) leicht verständlich ist, da ja die beiden DBU-Liganden in (**2e**) nicht chemisch äquivalent sind, bedarf der doppelte Signalsatz für die beiden Doppelbindungskohlenstoffe (158,7 und 158,6 ppm bzw. 135,54 und 135,47 ppm) im Nickelalacton einer näheren Betrachtung. Eine Hypothese zur Deutung der Befunde ist eine gehinderte Rotation der DBU-Liganden um die Ni-N-Bindungen und die damit verbundene Bildung von zwei, im Rahmen der NMR-Zeitskala stabilen Konformeren. Eine andere Möglichkeit wäre die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den im Kristall vorliegenden Monomeren und oligomeren Nickelacyclen. Aufgrund der vorliegenden Daten kann aber weder die eine noch die andere Hypothese favorisiert oder ausgeschlossen werden.

2.1.3.5. Carbene als Liganden in Typ-2-Nickelacyclen

In einer Arbeit aus dem Jahre 2002 berichten *J. Louie et al.* ^[53] über die erstmalige Verwendung von N-heterocyclischen Carbenen als Steuerliganden in der nickelkatalysierten Pyronsynthese. Dabei erwies sich dieser Typ von Liganden als sehr effektiv und ermöglicht die Reaktion schon unter sehr milden Bedingungen (60 °C, 1 atm CO₂) - allerdings bei Verwendung von Diinen als Substrat, die *a priori* leichter zum Pyron reagieren können als Monoalkine. Um diese veränderte Reaktivität genauer untersuchen zu können, war die Synthese und Isolierung von NHC-stabilisierten Nickelacyclen, als potentielle Intermediate der Katalyse, von besonderem Interesse. Außerdem sollte es möglich sein, diese isolierten Nickelalactone als vergleichsweise stabile Präkatalysatoren einzusetzen. Ein weiterer Vorteil gegenüber dem *in situ* System NHC/[(cod)₂Ni] liegt darin, dass cod als Konkurrenzligand

nicht vorhanden ist. Somit wäre bei Verwendung von Typ-2-Nickelacyclen als Präkatalysatoren der effektive Einsatz unterschiedlicher NHC's möglich. Dagegen können bei Verwendung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ nur solche NHC's zum Einsatz kommen, die in der Lage sind, den cod-Liganden effektiv zu verdrängen. Wird das nicht beachtet, könnten Ligandeffekte durchaus fehlinterpretiert werden. Dass *in situ* Systeme und die für diese Systeme postulierten Katalysatorspezies, wenn sie definiert hergestellt und eingesetzt werden, durchaus deutliche Unterschiede in der Reaktivität zeigen, ist bekannt ^[134]. Ein Grund kann dabei das Vorhandensein weiterer Liganden im *in situ* System sein.

Als Synthesestrategie zu NHC-stabilisierten Typ-2-Nickelacyclen wird auf die bewährte Ligandaustauschreaktion ausgehend von **(2c)** zurückgegriffen (Schema 40).



Schema 40. Darstellung NHC-stabilsierter Nickelalactone des Typs 2 durch Ligandaustausch.

Als Ligand kam dabei neben IMes auch I^{*t*}Bu (1,3-Di-*t*-butylimidazol-2-yliden) zum Einsatz. Führt man die Ligandaustauschreaktion in DMF durch und destilliert das Lösungsmittel anschließend unter reduziertem Druck ab, so erhält man, je nach verwendetem Ligand, orangegelbe bis rote Öle. Nimmt man diese in Diethylether auf, so scheiden sich feste gelbe Reaktionsprodukte ab. Diese wurden isoliert und getrocknet. Während das so erhaltene Rohprodukt bei Verwendung von I^{*t*}Bu neben dem Zielprodukt **(2f)** noch deutliche Anteile eines pyridinhaltigen Nebenproduktes enthält (darauf deuten die NMR-Spektren hin), ist das diethyletherhaltige Rohprodukt $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COO})]_n$ (**(2g)**) der Umsetzung mit IMes nur wenig mit nicht koordiniertem IMes verunreinigt, wie das in Abbildung 31 gezeigte ¹H-NMR-Spektrum belegt.

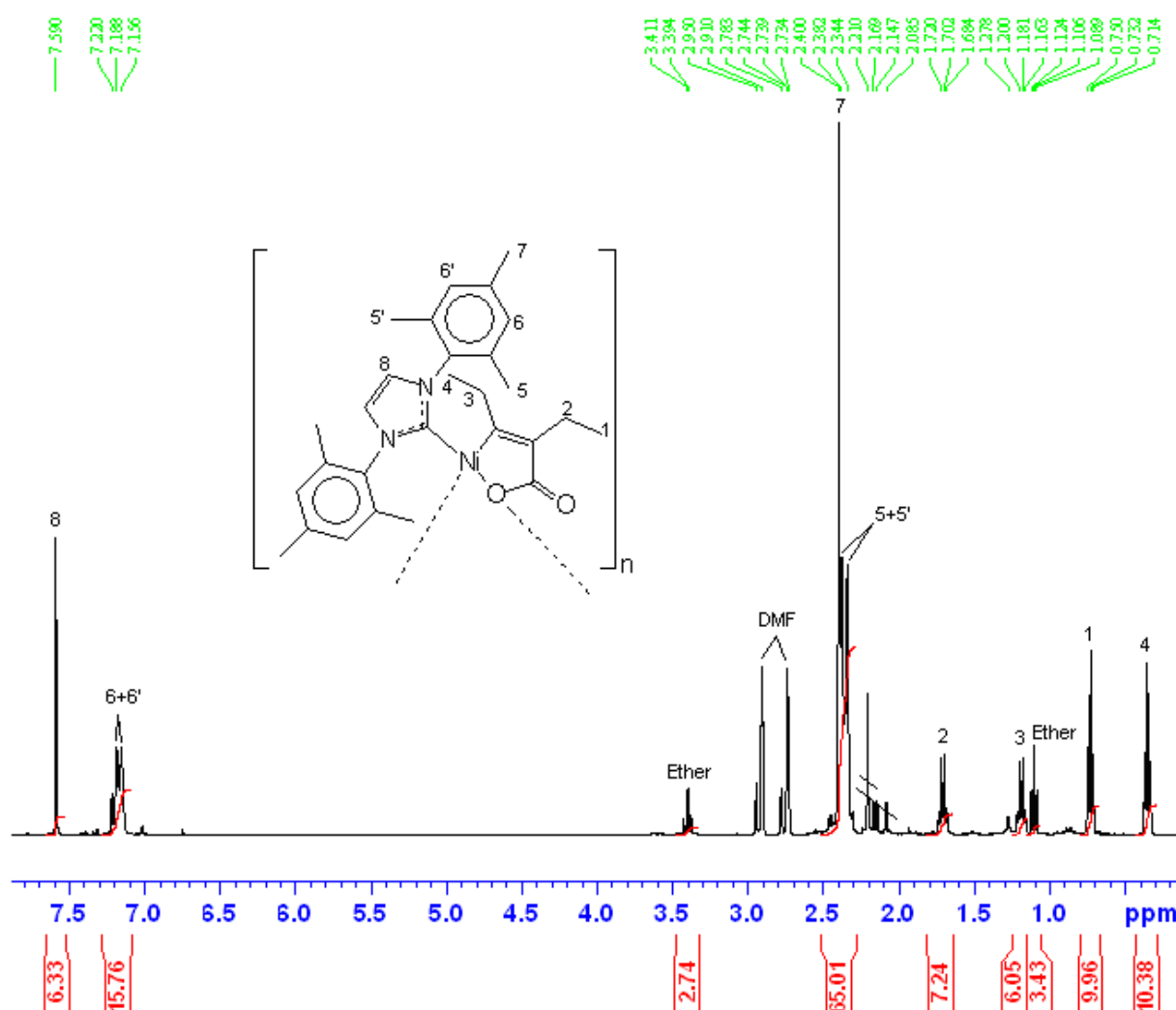


Abb. 31. ¹H-NMR-Spektrum von (2g) (Rohprodukt) in d₇-DMF.

Zur weiteren Reinigung wurde versucht, die beiden Verbindungen (2f) und (2g) aus DMF umzukristallisieren. Während diese Versuche bei Verbindung (2g) bisher scheiterten, konnten orangefarbene Kristalle der Verbindung (2f) erhalten werden.

Diese Kristalle wurden sowohl für die Elementaranalyse (siehe Abschnitt 4.4.13.) als auch für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet. Die in Abbildung 32 dargestellte Molekülstruktur zeigt, dass Verbindung (2f) aus DMF als Dimeres kristallisiert. Somit ist der endgültige Beweis erbracht, dass es sich bei den Verbindungen (2f) und (2g) nicht nur um die ersten NHC-stabilisierten, sondern auch um die ersten isolierten, *oligomeren* Nickelalactone des Typs 2 handelt.

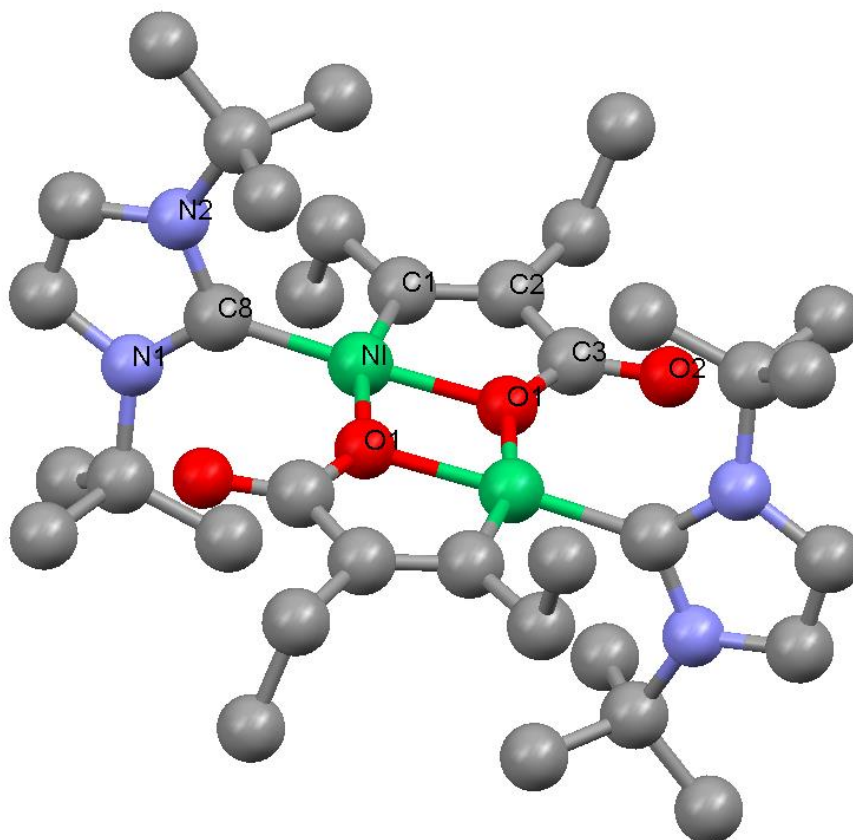


Abb. 32. Molekülstruktur von $[(t\text{Bu})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COO})]_2$ (**2f**) (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-C8 1,859(3), Ni-O1# 1,960(2), Ni-C1 1,890(4), Ni-O1 1,890(2), C1-C2 1,354(5), C2-C3 1,482(5), C3-O1 1,327(4), C3-O2 1,220(4), C8-Ni-O1# 102,91(12), C8-Ni-C1 94,33(15), O1#-Ni-O1 77,48(11), C1-Ni-O1 85,20(13), Ni-O1-Ni# 102,52(11), N1-C8-N2 104,1(3). Symmetrieeoperationen für äquivalente Atome: # -x+2, -y+2, -z+1.

Das Verknüpfungsmuster zwischen den Monomereinheiten in (**2f**) ist dem in Verbindung (**1s**) analog und so ist jedes Nickelzentrum in quadratisch planarer Geometrie vom Kohlenstoffatom des NHC's, dem C- und einem O-Atom der Lactongruppierung und dem endocyclischen Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion des benachbarten Nickelalactons umgeben. Verglichen mit den anderen weiter oben beschriebenen, strukturell charakterisierten Nickelacyclen des Typs **2** stellt man bei (**2f**) eine tendenziell kürzeren Ni-C-Abstand von 1,890 Å und einen leicht aufgeweiteten Ni-O1-Abstand von 1,960 Å fest. Durch die Koordination von zwei Nickelatomen an das endocyclische Sauerstoffatom kommt es offenbar zu einer stärkeren Lokalisierung der negativen Ladung der Carboxylatfunktion an O1, was eine Aufweitung des Abstandes O1-C3 auf 1,327 Å und eine Verkürzung der Bindung O2-C3 auf 1,220 Å zur Folge hat. Letzteres spiegelt eine stärkere Lokalisierung der

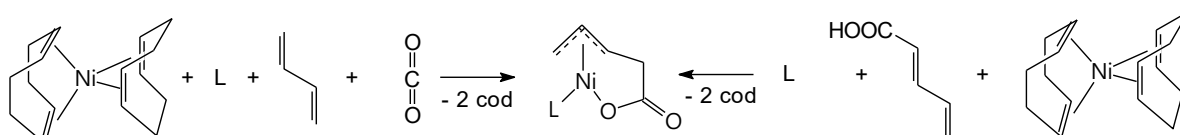
Doppelbindung zwischen O2 und C3 wieder. Zwischen einigen Wasserstoffatomen der Methylgruppen C16 bzw. C12 und dem Nickel werden außerdem sehr kurze Kontakte (ca. 2,5 Å) beobachtet, was auf agostische Wechselwirkungen hindeutet.

Die Charakterisierung der ersten oligomeren Verbindung des Typs **2** ist aber nicht nur aus strukturchemischer Sicht von Interesse, sondern wirft auch ein neues Licht auf den Mechanismus der nickelkatalysierten Pyronsynthese. Während klassisch mononukleare Spezies als Intermediate dieser Reaktion postuliert werden (siehe Schema 36), zeigt (**2f**), dass auch oligomere Spezies eine Rolle spielen könnten. Interessanterweise sind genau die beiden Ligandtypen (einzähnige Phosphane bzw. Carbene), mit denen die Pyronsynthese bisher effizient realisiert wurde, scheinbar auch in der Lage, oligomere Nickelalactone des Typs **2** zu stabilisieren, wie für die NHC's durch die Synthese von (**2f**) bewiesen wird. Für die Phosphanliganden stützt sich diese Aussage auf Analogiebetrachtungen zu Typ-1-Nickelacyclen, auch wenn es bisher nicht gelungen ist, ein oligomeres phosphanstabilisiertes Nickelalacton des Typs **2** zu isolieren.

Der Einfluss der oligomeren Nickelacyclen auf die Katalyse könnte in einer Erhöhung der Reaktivität der Ni-C-Bindung in Bezug auf die Insertionsreaktion eines Alkins in diese Bindung liegen, bedingt durch den geänderten trans-Einfluss aufgrund der Koordination des Sauerstoffatoms der benachbarten Monomereinheit. Ob diese Hypothese dem Experiment standhält, konnte im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen nicht mehr geklärt werden.

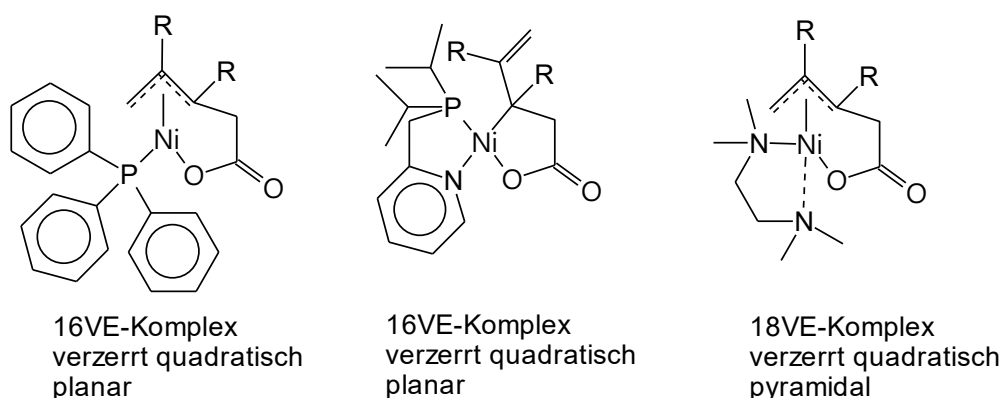
2.1.4. Umsetzungen zu nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 3

Für die Darstellung von Nickelalactonen des Typs **3** sind die in Schema 41 wiedergegebenen zwei Synthesestrategien beschrieben ^[57,106]. Während sich die eine, auch im Rahmen der hier vorgestellten Untersuchungen, genutzte Synthese der oxidativen Kopplung von Dienen und Kohlendioxid am Nickel(0)-Rumpf bedient, werden bei der anderen Strategie Diencarbonsäuren mit Nickel(0)verbindungen umgesetzt.



Schema 41. Zwei Synthesestrategien für Nickelalactone des Typs **3**.

Aus den bisherigen Untersuchungen geht hervor, dass Verbindungen des Typs **3** auf Grund ihrer Allyleinheit vergleichsweise vielgestaltig sind und flexibler auf Veränderungen durch den Wechsel des Neutralliganden „reagieren“. So liegen Verbindungen des Typs **3** mit einzähnigen Liganden (z. B. mit Phosphanen) als mononukleare, quadratisch-planare 16VE-Komplexe vor ^[101], während bei Verwendung von Chelatliganden sowohl quadratisch-planare 16VE-Komplexe mit η^1 -Allylstruktur ($L = i\text{-Pr}_2\text{P-CH}_2\text{-(2-py)}$) ^[106] als auch verzerrt quadratisch-pyramidale 18VE-Komplexe mit η^3 -Allylstruktur ($L = \text{tmeda}$) ^[97] gebildet werden (Schema 42). In letzterem Fall ist der Ligand tmeda dabei stark asymmetrisch koordiniert, wie die auf dem Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse basierenden Atomabstände Ni-N1 2,064 Å und Ni-N2 2,314 Å belegen.



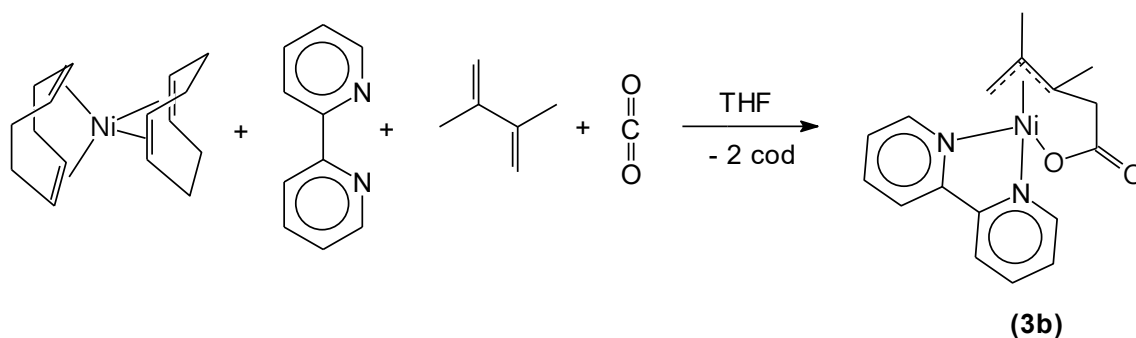
Schema 42. Strukturvielfalt bei Nickelalactonen des Typs **3**.

Neben den isolierten Verbindungen des Typs **3** selbst sind auch nickelkatalysierte Umsetzungen von 1,3-Dienen, Kohlendioxid und zum Teil weiteren Substraten

vergleichsweise gut untersucht (siehe dazu Kapitel 1.2.4). Die gefundenen katalytischen Reaktionen verlaufen aber nicht über Intermediate des Typs **3**, sondern über eine Kopplung von zwei 1,3-Dienen unter Ausbildung einer Diallylnickelspezies als erstem Reaktionsschritt, die dann unter CO₂-Einschub weiterreagiert. Daher sollten weitere Untersuchungen zur 1:1-Kopplung von 1,3-Dienen mit CO₂ durchgeführt werden, um herauszufinden, ob es möglich ist, durch Wahl dieses Reaktionsweges neue katalytische Umsetzungen zu entwickeln.

2.1.4.1. Der Nickelacyclus [(bipy)Ni(CH₂–C(Me)–C(Me)–CH₂–COO)] (**3b**)

Eines der ersten Systeme, mit dem die Kopplung von 1,3-Dienen (hier 2,3-Dimethylbutadien) und CO₂ gelang, besteht aus [(cod)₂Ni] und bipy und wurde 1982 von *Walther et al.* ^[57] beschrieben (Schema 43).



Schema 43. Darstellung von [(bipy)Ni(CH₂–C(Me)–C(Me)–CH₂–COO)] (**3b**).

Verbindung (**3b**) stellt bis heute einen leicht zugänglichen Ausgangsstoff zur Untersuchung von Folgereaktionen dieser Derivate dar. Bisher ist es allerdings nicht gelungen, die Verbindung (**3b**) in röntgenfähigen Einkristallen zu erhalten. Da aber gerade bei Verbindungen des Typs **3** der verwendete Neutralligand deutlichen Einfluss auf die Struktur hat, ist das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse hier von großem Interesse.

Da erste Kristallisationsversuche von (**3b**) aus THF erfolglos blieben, wurde versucht, die Verbindung direkt aus der Reaktionslösung in kristalliner Form zu erhalten. Führt man dazu die Synthese ausgehend von 2,3-Dimethylbutadien, [(cod)₂Ni] und bipy unter CO₂-Atmosphäre durch, so kann man, wenn man in konzentrierterer Lösung als in der Literatur angegeben, arbeitet, neben einem braunen amorphen Feststoff auch einige rotschwarze Kristalle isolieren. Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur zeigt aber überraschenderweise, dass es sich bei den Kristallen nicht um ein Kopplungsprodukt aus 2,3-Dimethylbutadien und CO₂, sondern um das Kopplungsprodukt (**3d**) aus Isopren und CO₂ am bipyNi(0)-Rumpf handelt (Abb. 33).

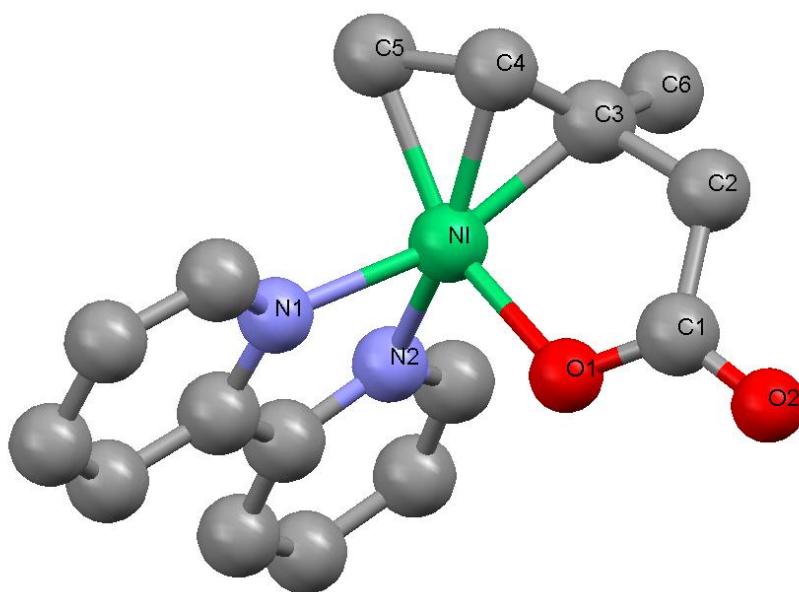
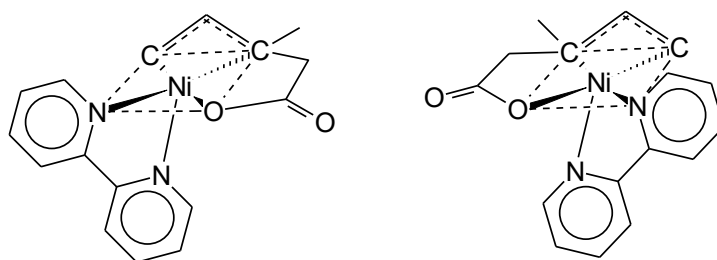


Abb. 33. Molekülstruktur von [bipyNi(CH₂–CH–C(Me)–CH₂–COO)] (**3d**) (ohne H-Atome; Fehlordnung von C2-C6 nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni–N1 2,048(3), Ni–N2 2,040(3), Ni–C3 1,919(10), Ni–C4 1,947(9), Ni–C5 2,013(8), Ni–O1 1,967(3), C1–O1 1,274(5), C1–O2 1,226(5), N1–Ni–N2 79,50(13), N1–Ni–O1 96,70(12), N2–Ni–O1 94,10(13), N1–Ni–C5 114,2(3), N2–Ni–C5 98,5(3), N1–Ni–C3 153,7(4), N2–Ni–C3 125,8(4), C3–Ni–C5 60,2(5).

Die Herkunft des Isoprens wurde anschließend geprüft. Es ist in Spuren (<0,5 % (!)) im eingesetzten 2,3-Dimethylbutadien enthalten. Da dieses in der Reaktion im Überschuss eingesetzt wird und Isopren bedeutend schneller reagiert als Dimethylbutadien, reichert sich (**3d**) im Produktgemisch an. Im Kristall besetzen die beiden Enantiomere von (**3d**) (Schema 44) den gleichen Gitterplatz, was sich in einer Fehlordnung der Kohlenstoffatome C2-C6 und in einer Angleichung der Abstände Ni–N1 (2,048 Å) und Ni–N2 (2,040 Å) widerspiegelt.



Schema 44. Zwei Enantiomere von (**3d**).

Deshalb können die ermittelten Atomabstände und Bindungswinkel auch nur eingeschränkt mit denen anderer nickelacyclischer Carboxylate des Typs **3** verglichen werden. Die Koordinationssphäre um das Nickel weist verzerrt quadratisch-pyramidale Geometrie auf, wobei eines der beiden Stickstoffatome des bipy die Spitze der Pyramide besetzt. Die in diesem Molekül beobachtete Regioselektivität der Isoprenkopplung (Methylgruppe an C3) entspricht den Literaturergebnissen ^[96,100].

Durch Umkristallisation des braunen Hauptproduktes der Reaktion aus DMF gelingt es schließlich auch, geeignete Kristalle von (**3b**) für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Abbildung 34 zeigt die ermittelte Molekülstruktur.

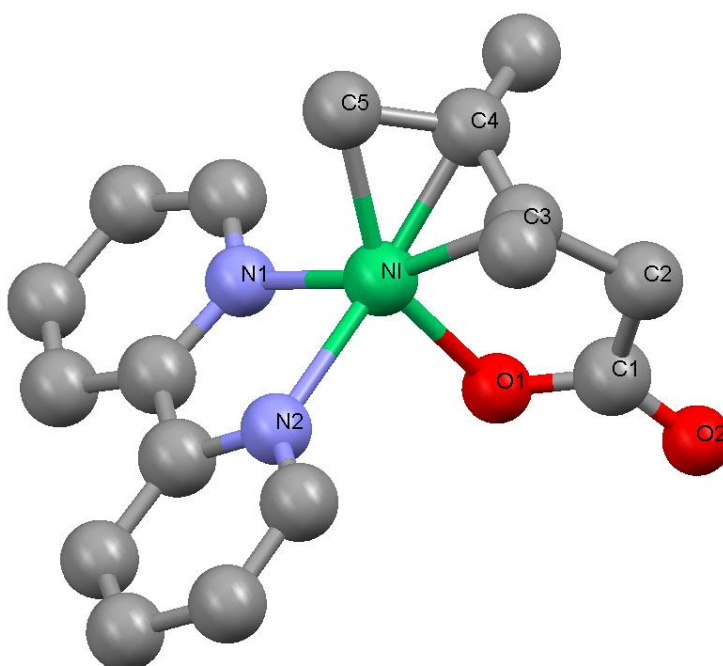


Abb. 34. Molekülstruktur von $[\text{bipyNi}(\text{CH}_2\text{---C}(\text{Me})\text{---C}(\text{Me})\text{---CH}_2\text{---COO})]$ (**3b**) (ohne H-Atome und cokrystallisiertes DMF). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,999(4), Ni-N2 2,097(4), Ni-C3 1,955(6), Ni-C5 2,003(7), Ni-O1 1,971(4), C1-O1 1,269(6), C1-O2 1,234(7), C1-C2 1,536(9), C2-C3 1,582(10), C3-C4 1,383(9), C4-C5 1,458(10), N1-Ni-N2 79,54(18), N1-Ni-C5 96,1(3), N1-Ni-O1 98,13(17), O1-Ni-C3 87,3(2), C3-Ni-C5 71,6(3), N2-Ni-C5 116,7(3), N2-Ni-O1 92,95(17), N2-Ni-C3 117,5(2), C3-C4-C5 109,1(7).

Verbindung (**3b**) weist eine ähnliche Koordinationsgeometrie wie (**3d**) auf, d. h. auch hier ist das Nickel(II)-Zentrum verzerrt quadratisch pyramidal von den Kohlenstoffatomen der η^3 -Allyleinheit, einem Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion und den beiden Stickstoffatomen des bipy-Liganden umgeben. Dabei bilden die Atome C3, C5, O1 und N1 die verzerrte Grundfläche der Pyramide, wobei das Kohlenstoffatom C3 mit 0,095 Å den

größten Abstand zu dieser Grundfläche hat (C5 0,088 Å, O1 0,074 Å, N1 0,067 Å). Das Stickstoffatom N2 sitzt an der Spitze der Pyramide. Die Achse N2-Ni steht aber nicht senkrecht auf der Grundfläche, sondern ist verkippt, was durch den Winkel zwischen der Ebene N2O1C5 und der Grundfläche von etwa 68 ° zum Ausdruck kommt. Die beiden Stickstoffatome des bipy-Liganden weisen, wie zu erwarten, unterschiedliche Abstände zum Nickelatom von Ni-N1 1,999 Å und 2,097 Å auf. Die Differenz dieser Abstände ist jedoch gering und die Bindungslängen liegen im typischen Bereich einer Ni-N-Bindung, anders als das für das tmeda-Derivat (**3a**) beobachtet wurde. Dort ist ein Stickstoffatom des Liganden nur schwach koordiniert, was durch einen stark aufgeweiteten Ni-N-Abstand von 2,314 Å belegt wird [97].

Somit ist (**3b**) das erste „richtige“, strukturell charakterisierte, verzerrt quadratisch pyramidal koordinierte Nickelalacton und somit ein 18VE-Komplex.

2.1.4.2. Pyridin als Ligand in nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 3

Wie bei den nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 1 und 2 sollte auch für Verbindungen des Typs 3 untersucht werden, ob es möglich ist Pyridin, als stabilisierenden Neutralliganden einzuführen. Anders als bei den anderen beiden Typen steht hier aber weniger die Erhöhung der Reaktivität in Ligandaustauschreaktionen im Mittelpunkt des Interesses, da bei Verbindungen des Typs 3 auch der tmeda-Ligand leicht verdrängbar ist, wie Umsetzungen mit einzähnigen Phosphanen gezeigt haben [101]. Vielmehr ist hier der Vergleich des einzähnigen Stickstoffdonorliganden Pyridin mit einzähnigen Phosphanliganden interessant. In den Untersuchungen an Verbindungen des Typs 1 hatte sich ja gezeigt, dass diese zwei Ligandklassen zur Ausbildung unterschiedlicher Spezies (Monomere bzw. Oligomere) führen. So könnte die Verwendung von Pyridinliganden bei Typ-3-Verbindungen vielleicht zur Ausbildung von quadratisch-pyramidalen 18VE-Komplexen in Analogie zur bipy-Verbindung (**3b**) führen, während Phosphanliganden – wie aus der Literatur bekannt ist - quadratisch-planare Nickelkomplexe bilden.

In Anlehnung an die Synthese von (**1c**) und (**2c**) wurde zur Darstellung eines Pyridinderivates des Typs 3 die orangefarbene Verbindung [(tmeda)Ni(CH₂≡C(Me)≡C(Me)-CH₂COO)] (**3a**) in Pyridin aufgenommen, wobei eine gelbe Lösung entstand. Das überschüssige Pyridin wurde anschließend im Vakuum abdestilliert und das zurückbleibende orangefarbene Öl in Diethylether aufgenommen. Dabei erfolgte die Bildung eines gelben Feststoffes.

Das ¹H-NMR-Spektrum dieses Feststoffes in d₆-DMSO ist in Abbildung 35 gezeigt.

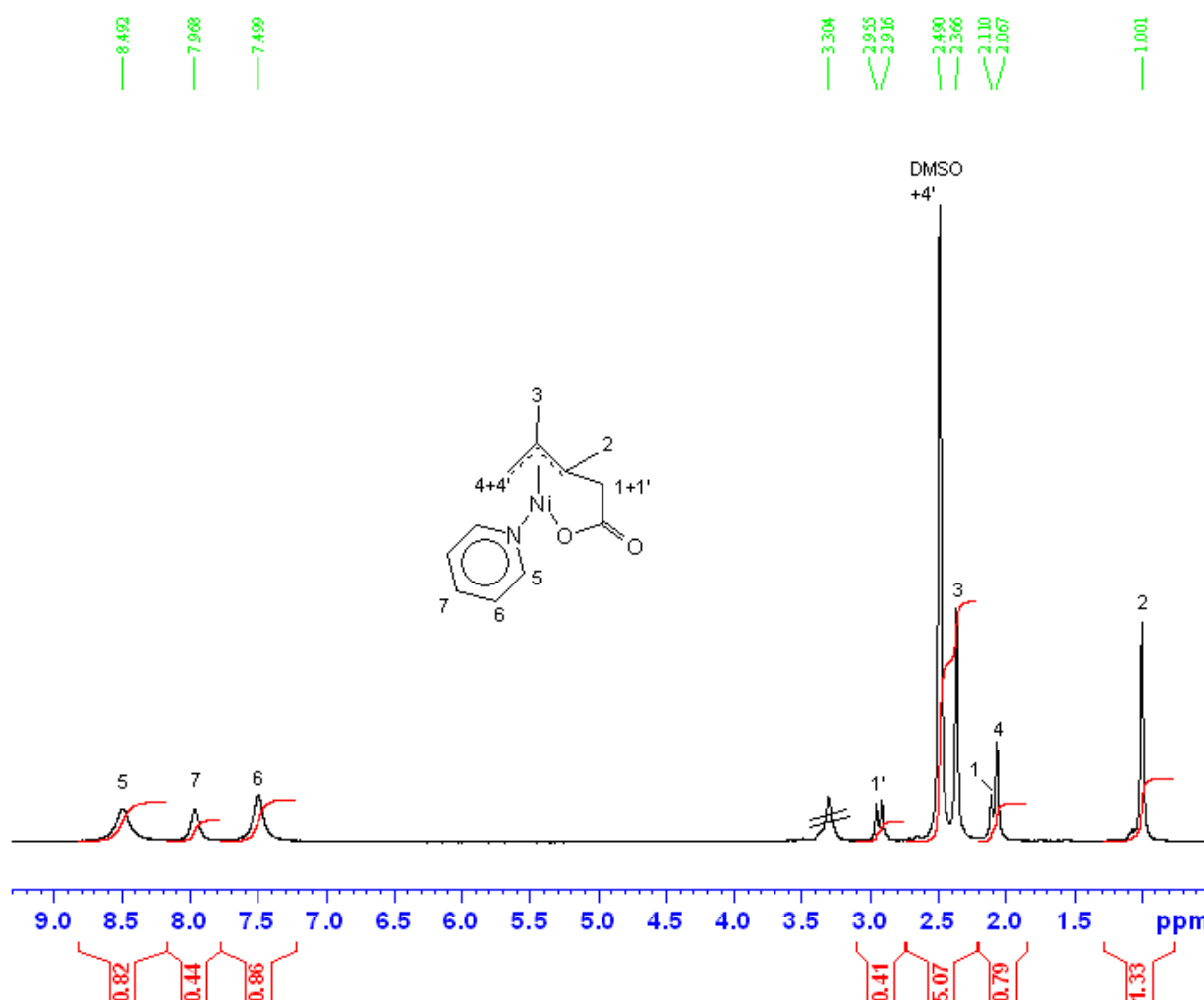


Abb. 35. ¹H-NMR-Spektrum von **(3c)** in d₆-DMSO

Trotz der etwas breiten Signale erkennt man, dass der Ligandaustausch (tmeda gegen Pyridin) erfolgreich war und ein Pyridinkomplex des Typs **3** gebildet wurde. Außerdem kann man dem Verhältnis der Flächen der Signale entnehmen, dass nur ein Pyridinligand ans Nickel gebunden ist, es sich somit um [(py)Ni(CH₂–C(Me)–C(Me)–CH₂COO)] (**3c**) handelt. Das heißt, es bildet sich unter diesen Bedingungen ein Nickelacyclus, welcher den phosphanstabilisierten Komplexen analog ist. Die Zuordnung der Signale ist wie folgt zu treffen. Die Resonanzen bei 1,00 und 2,37 ppm sind den beiden Methylgruppen zuzuordnen. Das Signal eines Wasserstoffatoms der CH₂-Gruppe der η³-Allyleinheit wird bei 2,07 detektiert, während das Signal des anderen Wasserstoffatoms vom Lösungsmittelsignal bei 2,49 ppm überlagert wird, wie mittels HSQC-Experiment gefunden wurde. Auch in der zweiten CH₂-Gruppe sind die Wasserstoffatome chemisch nicht äquivalent, was zu einer Aufspaltung der beiden Signale bei 2,09 und 2,94 ppm in Dubletts (²J(¹H–¹H) ≈ 15,6 Hz)

führt. Die Resonanzen bei 7,50 (*m*-H), 7,97 (*p*-H) und 8,49 ppm (*o*-H) sind den Wasserstoffatomen des Pyridinliganden zuzuschreiben.

Auch die Elementaranalyse von **(3c)** belegt, dass nur ein Pyridin pro Nickelzentrum enthalten ist. Die gefundenen Werte (C 54,64; H 5,55; N 5,56 %) stimmen befriedigend mit den berechneten (C 54,61; H 5,73; N 5,31 %) überein.

Um für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **(3c)** zu erhalten, wurde aus THF umkristallisiert. Die so erhaltenen, stark verwachsenen Kristalle wurden isoliert und noch mehrmals aus THF umkristallisiert. Dabei wurden letztendlich einige wenige orangefarbene Nadeln isoliert, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Als Ergebnis wird die in Abbildung 36 gezeigte Molekülstruktur erhalten.

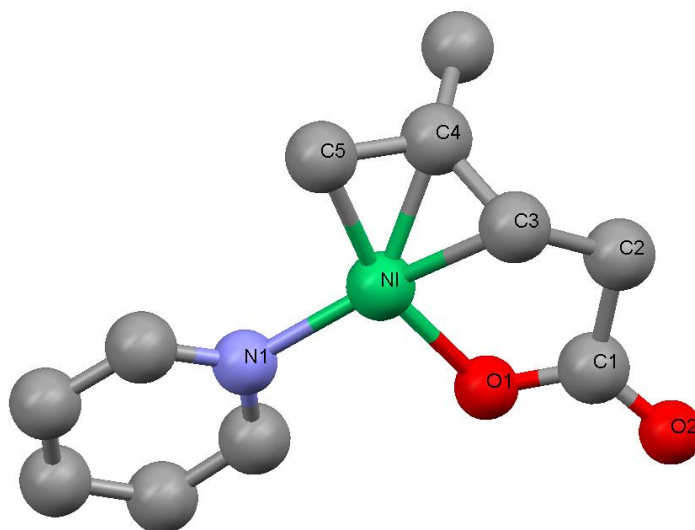


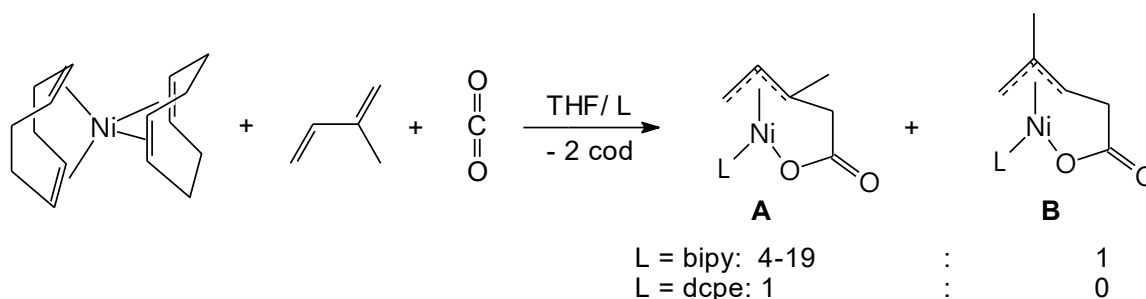
Abb. 36. Molekülstruktur von $[(\text{py})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{---C}(\text{Me})\text{---CH-CH}_2\text{COO})]$ (**3e**) (ohne H-Atome, Fehlordnung von C3, C4 und C6 nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 1,939(4), Ni-C3 1,972(5), Ni-C5 1,999(4), Ni-O1 1,899(4), C1-O1 1,296(7), C1-O2 1,223(7), C1-C2 1,547(6), C2-C3 1,511(9), C3-C4 1,429(11), C4-C5 1,454(19), C4-C6 1,483(13), N1-Ni-O1 95,88(18), N1-Ni-C5 104,37(18), O1-Ni-C3 85,05(18), C3-Ni-C5 74,80(18), C3-C4-C5 113,6(6).

Überraschenderweise handelt es sich bei den Kristallen nicht um **(3c)**, sondern um den verwandten, vom Isopren abgeleiteten Komplex **(3e)**. Offensichtlich ist diese Verbindung als Nebenprodukt von **(3c)** entstanden und geht auf Isoprenspuren im eingesetzten Dimethylbutadien zurück – in Analogie zu den bereits in Kapitel 2.2.4.1. beschriebenen experimentellen Befunden. In **(3e)** ist das Nickelzentrum verzerrt quadratisch-planar von den

η^3 -Allylkohlenstoffatomen, einem Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion und dem Stickstoffatom des Pyridinliganden umgeben. Ähnlich wie in **(3d)** tritt auch in dieser Verbindung eine Fehlordnung der Allyleinheit auf, was auf das Vorliegen beider Enantiomere von **(3e)** im Kristall schließen lässt. Interessant ist auch, dass in **(3e)** die Kopplung von Isopren und CO₂ mit einer anderen Regioselektivität abgelaufen ist als in **(3d)**. Im Komplex **(3e)** ist die Methylgruppe wahrscheinlich an C4 gebunden, obwohl auf Grund der auftretenden Fehlordnung ein endgültiges Urteil nicht möglich ist. Ob es sich dabei wirklich um eine Umkehrung der Regioselektivität der Kopplung von Isopren und CO₂ am Nickel bei einem Ligandwechsel von bipy zu tmeda handelt (der nachfolgende Ligandaustausch von tmeda zu py hat keinen Einfluss), ist nicht klar. Alternativ kommt auch die Anreicherung eines in untergeordnetem Maße gebildeten Regioisomeren durch die wiederholte Umkristallisation in Frage. Um das näher zu untersuchen, wurden auch Reaktionen zur Kopplung von Isopren und CO₂ am (tmeda)Ni(0)-Komplexrumpf durchgeführt.

2.1.4.3. Zur Regioselektivität der Kopplung von Isopren und CO₂ am (tmeda)Ni(0)-Rumpf

Untersuchungen zur Regioselektivität der Kopplung von substituierten 1,3-Dienen und CO₂ wurden unter anderen an Isopren, Piperylen und einem steroidschstituierten 1,3-Dien durchgeführt, wobei sich eine Abhängigkeit der Regioselektivität von Temperatur, eingesetztem Ligand und Art des Substituenten zeigte ^[96,100,104]. Die Untersuchungen mit Isopren ergaben, dass bei Verwendung von bipy als Ligand in 80-95%-iger Selektivität, bei Verwendung von 1,2-Bis-dicyclohexylphosphinoethan sogar ausschließlich das Regioisomere A (vergleiche Schema 45) gebildet wird. Für den Liganden tmeda liegen keine entsprechenden Untersuchungen vor.



Schema 45. Zur Regioselektivität der nickelvermittelten Kopplung von Isopren und CO₂.

Die Kopplung von Isopren und CO₂ am Nickel(0)-Zentrum in Gegenwart von tmeda liefert - wie in der Literatur beschrieben - ein orangerotes Pulver ^[57]. Erste ¹H-NMR-Messungen

deuten an, dass beide Regioisomere in etwa gleichen Anteilen im Rohprodukt enthalten sein könnten. Da sich aber die Signale zu stark überlagern und teilweise recht breit sind, konnte auch durch Messung eines ^1H - ^1H -COSY-NMR-Spektrums keine klare Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Wasserstoffatomen vorgenommen werden.

Eine modifizierte Aufarbeitung der Reaktionsmischung erlaubt es aber, die Reaktionsprodukte in Form roter Kristalle zu isolieren. Einer dieser Kristalle wurde mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht.

Die nachfolgend getroffenen Aussagen basieren auf dieser Messung, gelten also nur für diesen einen Kristall und sind nicht auf die Gesamtheit der isolierten Produkte übertragbar!

In diesem Kristall werden zwei symmetrieunabhängige Moleküle gefunden. Bei dem ersten Molekül handelt es sich um $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{---CH---C}(\text{Me})\text{---CH}_2\text{COO})]$ (**3f**) (Abb. 37), also um das Regioisomere, welches auch bei Verwendung von bipy oder dcpe als Ligand bevorzugt gebildet wird. Verglichen mit dem Dimethylbutadienkopplungsprodukt (**3a**) fällt auf, dass in dieser Verbindung der tmeda-Ligand nicht so extrem asymmetrisch koordiniert, sondern als „normaler“ Chelatligand fungiert.

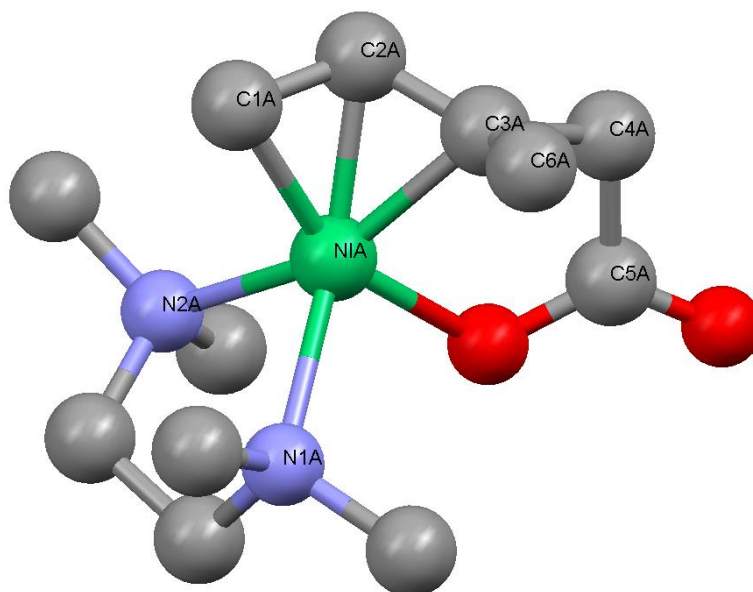


Abb. 37. Molekülstruktur von $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{---CH---C}(\text{Me})\text{---CH}_2\text{COO})]$ (**3f**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-N1 2,190(3), Ni-N2 2,114(3), Ni-C1 2,002(4), Ni-C3 1,986(4), Ni-O1 1,962(3), C5-O1 1,288(4), C5-O2 1,230(5), C1-C2 1,428(7), C2-C3 1,393(7), C3-C4 1,561(7), C3-C6 1,535(6), C4-C5 1,530(6), N1-Ni-N2 84,12(12) N2-Ni-C1 99,51(17), N2-Ni-O1 96,83(11), O1-Ni-C3 85,83(17), C1-Ni-C3 72,2(2), N1-Ni-O1 91,85(11), N1-Ni-C1 106,72(17), N1-Ni-C3 120,86(17), C1-C2-C3 112,8(5).

Die hier gefundenen Unterschiede in den Ni-N-Abständen (Ni-N1 2,190 Å, Ni-N2 2,114 Å) sind auf den unterschiedlichen trans-Einfluss zurückzuführen. Die gefundenen Atomabstände und Bindungswinkel liegen in einem für diese Verbindungsklasse typischen Bereich.

Bei dem zweiten symmetrieunabhängigen Molekül handelt es sich ebenfalls um ein tmeda-stabilisiertes Nickelalacton des Typs **3**. Anders als im ersten, symmetrieunabhängigen Molekül ist die Allyleinheit in diesem fehlgeordnet, das heißt dieser Gitterplatz ist von zwei Molekülen je halbbesetzt. Das erste Molekül ist [(tmeda)Ni(CH₂–C(Me)–CH–CH₂COO)] (**3g**) (Abb. 38), also das andere Regioisomere der Isopren/CO₂-Kopplung, dessen Abstände und Bindungswinkel hier nicht diskutiert werden sollen, da sie durch die Überlagerung zweier Molekülstrukturen stärker fehlerbehaftet sind.

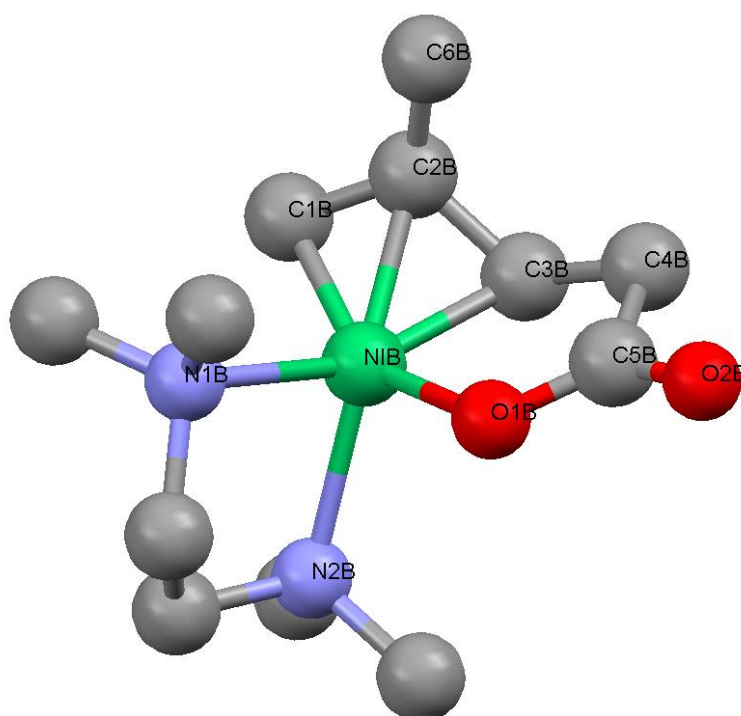


Abb. 38. Molekülstruktur von [(tmeda)Ni(CH₂–C(Me)–CH–CH₂COO)] (**3g**) (ohne H-Atome).

Das zweite Molekül, das auf diesem Gitterplatz gefunden wird, ist die Verbindung [(tmeda)Ni(CH₂–CH–CH–CH₂COO)] (**3h**) (Abb. 39), das heißt, das Produkt einer Kopplung von *1,3-Butadien* und CO₂ am tmeda-stabilisierten Nickel(0)-Rumpf.

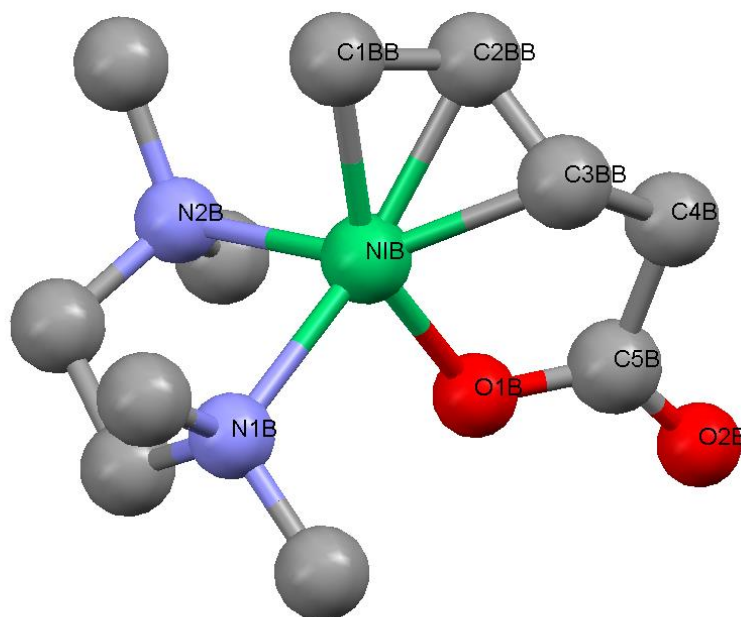


Abb. 39. Molekülstruktur von $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{CH}_2\cdots\text{CH}\cdots\text{CH}-\text{CH}_2\text{COO})]$ (**3h**) (ohne H-Atome).

Das zur Bildung dieser Spezies nötige 1,3-Butadien ist offensichtlich im eingesetzten Isopren enthalten. Ähnlich wie das Isopren im 2,3-Dimethylbutadien reagiert auch das weniger substituierte Butadien im Isopren schneller in der durchgeführten Kopplungsreaktion. Da bei der Aufbaureaktion ein Überschuss an Dienkomponente eingesetzt wird, kommt es zu einer Anreicherung des Butadienkopplungsprodukts. Durch die Kristallisation tritt im untersuchten Kristall eine weitere Anreicherung bis auf ca. 25 % auf. Somit besteht der Einkristall aus drei Komponenten und hat die Zusammensetzung $[(\mathbf{3f})_2(\mathbf{3g})(\mathbf{3h})]$.

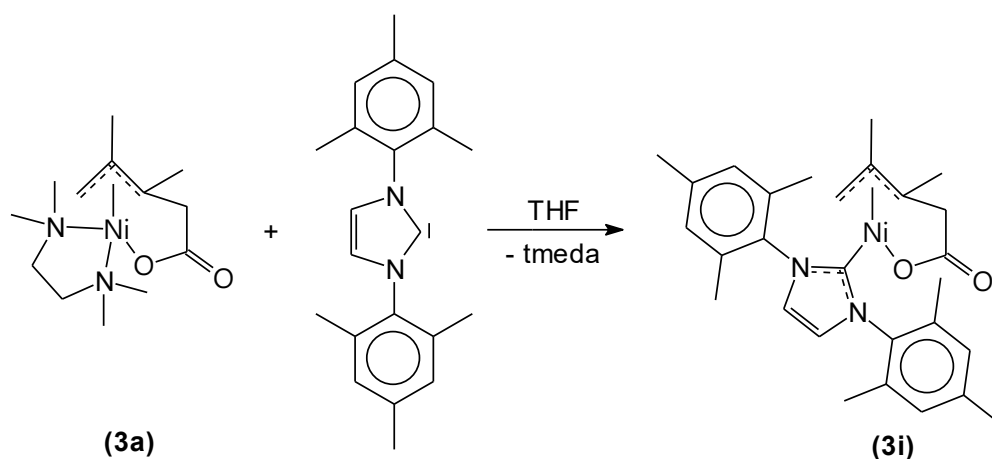
Um die Verhältnisse der Komponenten im „bulk“-Produkt zu bestimmen, wären Hydrolyseexperimente und die quantitative Bestimmung der gebildeten Carbonsäuren (in Form ihrer Ester) mittels Gaschromatographie nötig. Diese Untersuchungen stehen aber zu diesem Zeitpunkt noch aus.

Die hier diskutierten Befunde demonstrieren aber besonders eindrucksvoll, dass 1,3-Diene mit CO_2 am Nickel(0)-Komplexrumpf mit extrem unterschiedlicher Geschwindigkeit reagieren, so dass Spuren reaktiverer Komponenten (Isopren in 2,3-Dimethylbutadien; 1,3 Butadien in Isopren) angereichert werden können. Durch unterschiedliche Löslichkeiten kann dieser Effekt der Anreicherung noch verstärkt werden. Aus diesem Grund ist in solchen Fällen die Aussagekraft der Kristallstrukturanalyse besonders kritisch zu bewerten.

2.1.4.4. N-Heterocyclische Carbene aus Liganden in Nickelalactonen des Typs 3

Eine Ligandklasse, die bisher nicht zur Stabilisierung bzw. zur Synthese nickelacyclischer Carboxylate des Typs **3** genutzt wurden, sind die, bei Verbindungen des Typs **1** und **2** bereits erfolgreich eingesetzten N-heterocyclischen Carbene.

Um das Potential dieser Liganden für die hier untersuchten Verbindungen auszuloten, wurde zunächst versucht, ein N-heterocyclisches Carben (IMes) mittels Ligandaustausch in einen Nickelacyclus des Typs **3** einzuführen, wobei **(3a)** ^[57] als Ausgangsstoff eingesetzt wurde (Schema 46).



Schema 46. Darstellung von **(3i)**.

Dazu wurde eine tiefrote Lösung von **(3a)** in THF mit IMes versetzt, wobei eine Farbänderung zu orangegelb zu beobachten war. Das Zielprodukt **(3i)** konnte durch Kristallisation bei -20 C isoliert werden, nachdem das THF durch Destillation im Vakuum entfernt und das zurückbleibende Öl in Diethylether aufgenommen worden war. Die orangefarbenen Kristalle enthielten Diethylether, der bei längerem Trocknen im Vakuum nur teilweise abgegeben wurde. Aus diesem Grund wurden bisher keine korrekten Elementaranalysewerte der Verbindung erhalten. Die NMR-Spektren weisen die Verbindung aber eindeutig als einen Nickelacyclus des Typs **3** aus (Abb. 40).

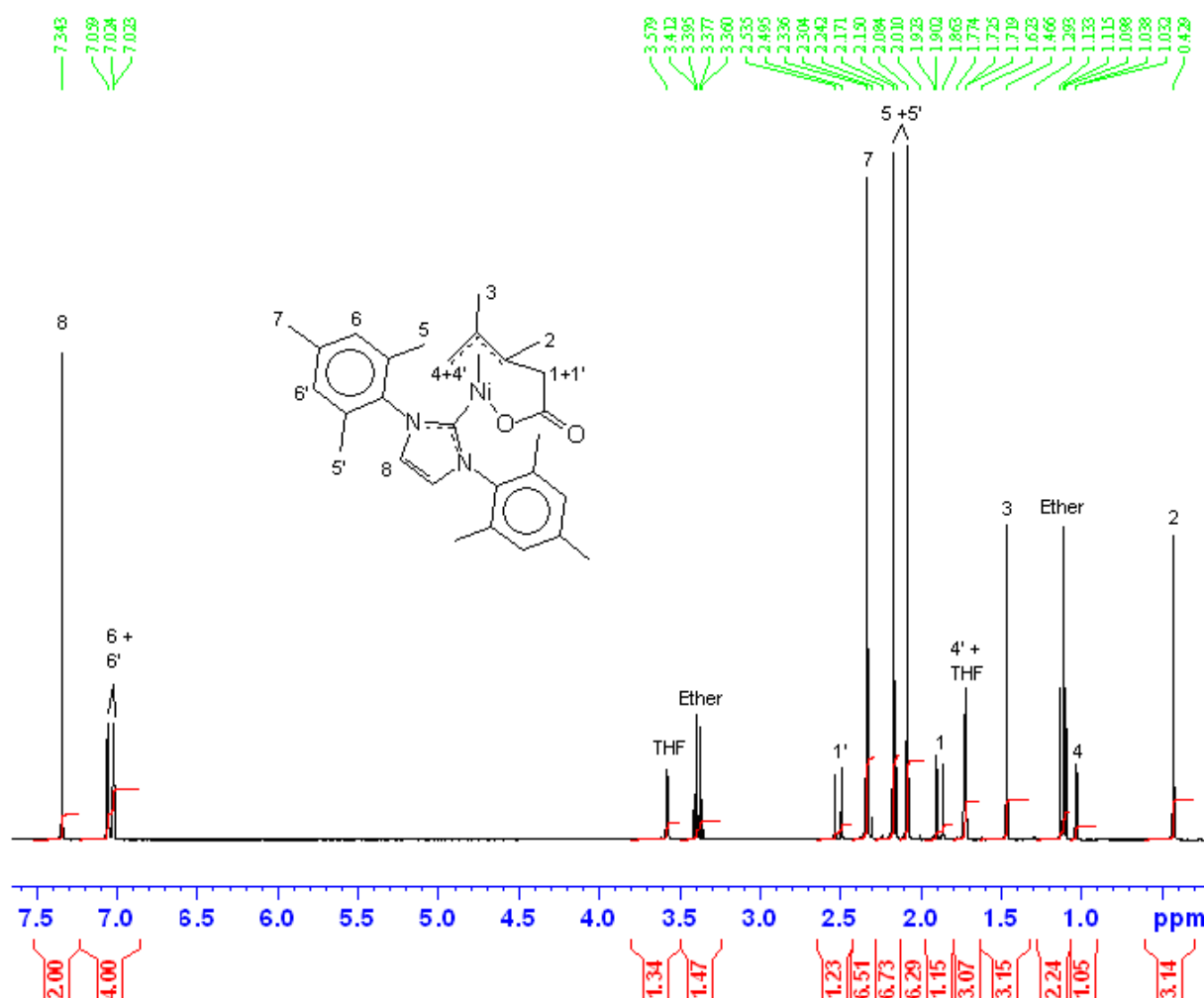


Abb. 40. ¹H-NMR-Spektrum von (3i) in d₈-THF.

Im ¹H-NMR-Spektrum von (3i) werden für die *m*-Wasserstoffatome und die *o*-Methylgruppen der Mesitylreste je zwei Signallagen (*m*-H 7,02 und 7,06 ppm; *o*-CH₃ 2,08 und 2,17 ppm), während für die *p*-Methylgruppen (*p*-CH₃ 2,34 ppm) und die beiden Wasserstoffatome des Imidazolrings (=CH 7,34 ppm) nur je eine Resonanz gemessen wird. Das deutet auf eine gehinderte Rotation der Mesitylreste um die C-N-Bindung bei RT hin. Die Signale der Wasserstoffatome des ehemaligen 2,3-Dimethylbutadiens sind, verglichen mit (3c) und ähnlichen phosphanstabilisierten Verbindungen alle hochfeldverschoben. So werden die Resonanzen der beiden Methylgruppen als Singulett bei 0,43 und 1,47 ppm, die Signale der beiden Wasserstoffatome der η³-Allylfunktion als Dubletts (²J = 2,4 Hz) bei 1,04 und 1,72 ppm und die beiden diastereotopen Wasserstoffatome der CH₂-Gruppe als Dubletts bei 1,88 und 2,52 ppm gefunden.

Die aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei 5 °C erhaltenen Kristalle von **(3i)** sind für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet (Abb. 41)

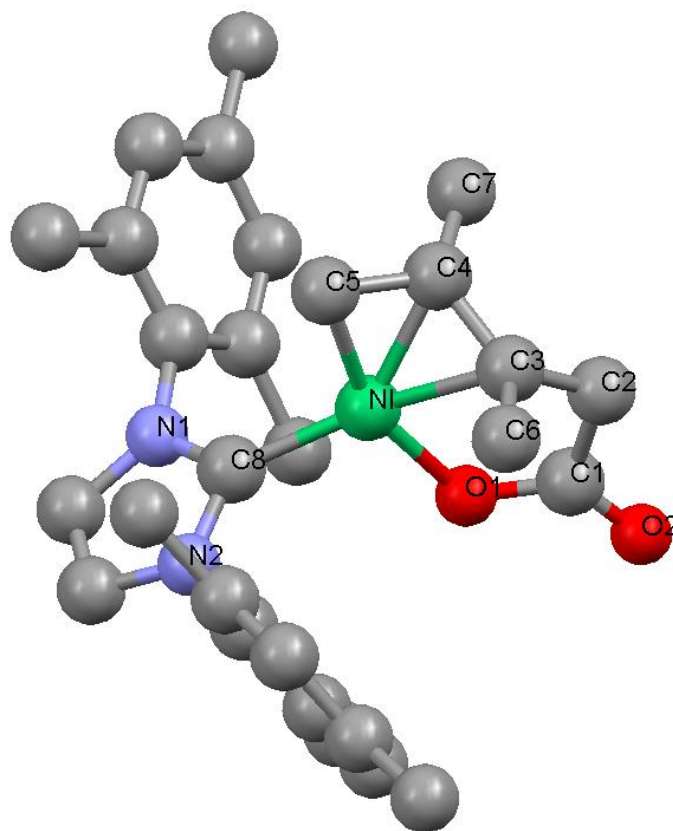


Abb. 41. Molekülstruktur von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{CH}_2\text{---C}(\text{Me})\text{---C}(\text{Me})\text{---CH}_2\text{---COO})]$ (**3i**) (ohne H-Atome und kokristallisiertem Diethylether; Fehlordnung von C3, C4, C6 und C7 nicht gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-C8 1,893(3), Ni-O1 1,918(3), Ni-C3 2,045(6), Ni-C5 1,979(5), C1-O1 1,296(5), C1-O2 1,220(5), C1-C2 1,540(6), C8-Ni-O1 100,77(13), C8-Ni-C5 102,60(18), O1-Ni-C3 82,21(19) C3-Ni-C5 75,6(2), N1-C8-N2 103,6(3).

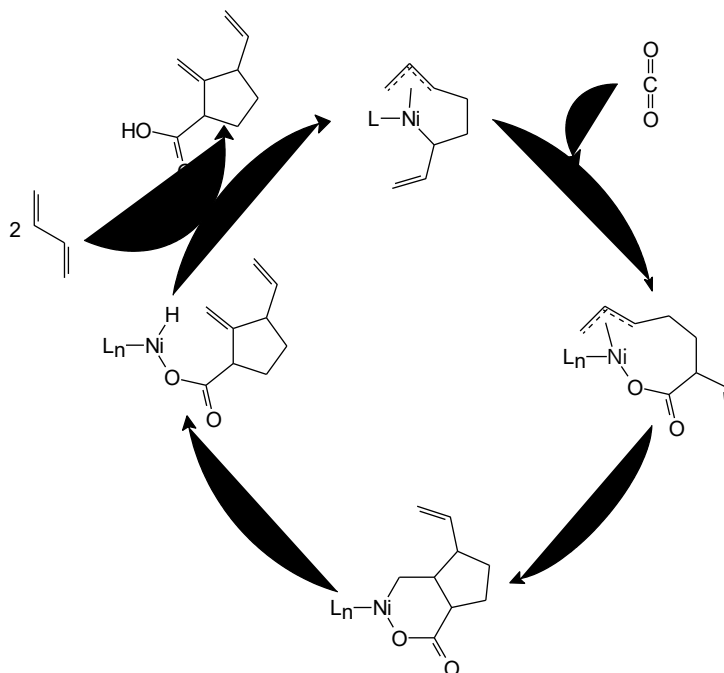
Das ermittelte Strukturmodell zeigt, dass die Koordinationssphäre des Nickels als verzerrt quadratisch-planar beschrieben werden kann. Auch im Kristall von **(3i)** sind beide Enantiomeren vorhanden, was sich wie in den anderen Fällen durch eine Fehlordnung der Allyleinheit ausdrückt. An das Nickel(II)-Zentrum sind neben den Kohlenstoffatomen der Allyleinheit auch das Carbenkohlenstoffatom C8 und ein Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion gebunden. Somit ist die Struktur von **(3i)** mit den Strukturen anderer nickelacyclischer Carboxylate des Typs 3 mit einzähnigen Liganden eng verwandt und bedarf keiner intensiveren Diskussion.

Mit der Synthese von **(3i)** konnte gezeigt werden, dass N-heterocyclische Carbene in der Lage sind, nickelacyclische Carboxylate des Typs **3** zu stabilisieren. Ob mit diesen Liganden auch die Kopplung von 1,3-Dienen und CO₂ am Nickel(0)-Rumpf möglich ist, war Gegenstand weiterer Untersuchungen, die im folgenden Kapitel zusammengefasst sind.

2.1.4.5. Orientierende Untersuchungen zur Kopplung von 1,3-Dienen und CO₂ an [(IMes)₂Ni]

Mit der Nutzung N-heterocyclischer Carbene in der nickelkatalysierten Pyronsynthese^[53] und der im Rahmen dieser Arbeit erstmalig gelungenen Isolierung carbenstabilisierter nickelacyclischer Carboxylate des Typs **1** - **3** haben diese Liganden Einzug in die Chemie der nickelassistenten CO₂-Aktivierung gehalten. Sie bieten aber nicht nur eine Möglichkeit, bestehende Katalysen effizienter zu gestalten, sondern eröffnen vielleicht auch die Möglichkeit, neue katalytischer Reaktionen mit CO₂ als Synthesebaustein zu entwickeln.

Für das System Butadien/CO₂/Ni ist bereits eine katalytische Reaktion bekannt, die zu einer substituierten Carbonsäure (Schema 47) führt^[43].



Schema 47. Nickelkatalysierte Cyclooligomerisierung von Butadien und CO₂.

Um zu prüfen ob diese Reaktion durch Einsatz eines Carbenliganden in andere Bahnen gelenkt werden kann (z. B. im ersten Schritt die Kopplung von CO₂ und 1,3-Dien stattfindet) wurde auf [(IMes)₂Ni]^[135] als Präkatalysator zurückgegriffen. Außerdem wurde 2,3-Dimethylbutadien als Substrat eingesetzt, weil die als Konkurrenzreaktion hier

unerwünschte Kopplung zweier 2,3-Dimethylbutadiene erfahrungsgemäß sehr langsam ist, so dass vielleicht die Kopplung von CO₂ und 2,3-Dimethylbutadien bevorzugt wird. Bei Einsatz von 2,3-Dimethylbutadien ist darüber hinaus eine β -Hydrideliminierung unmöglich (die gemäß Schema 47 ein Zwischenschritt des katalytischen Cyclus ist), da ein Intermediat entsteht, das an β -Position kein Wasserstoffatom trägt.

Das könnte vielleicht dazu führen, dass eine reduktive Eliminierung als alternative Ablösereaktion erzwungen wird und zur Bildung eines cyclischen Lactons führen könnte.

In einem ersten Versuch wurde zu einer ca. 0,3 molaren Lösung von 2,3-Dimethylbutadien in Toluol 5 mol% [(IMes)₂Ni] gegeben und dann bei Raumtemperatur 6 bar CO₂ aufgepresst. Der Reaktionsansatz wurde dann bei 40 °C 60 Stunden im Autoklaven gerührt.

Während der Reaktion wurde ein weißer Feststoff aus der Reaktionsmischung abgeschieden, der anhand seines Massenspektrums (FAB-MS: $m/z = 349$ [M+1](100)) und ¹H-NMR-Spektrums als 1,3-Dimesitylimidazoliumcarboxylat IMes-CO₂ (siehe auch Schema 48) identifiziert wurde ^[136,137] Das Lösungsmittel Toluol wurde nahezu vollständig durch Destillation im Vakuum abgetrennt. Gaschromatographische Untersuchungen des Destillats zeigten, dass lediglich unumgesetztes 2,3-Dimethylbutadien aber keine Produkte einer katalytischen Reaktion nachgewiesen werden konnten. Aus dem verbleibenden gelbbraunen Rest des Reaktionsansatzes wurden durch Kristallisation bei 5 °C orangefarbene Kristalle isoliert, die mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert wurden (Abb. 42).

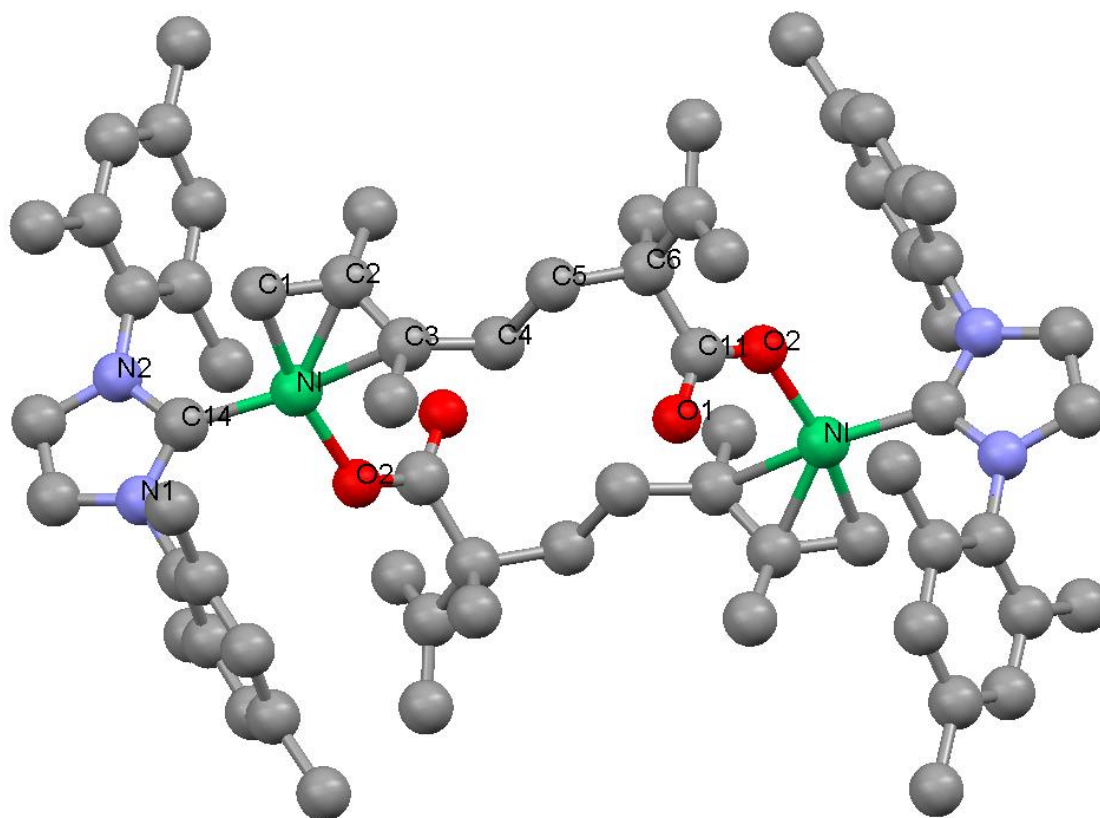
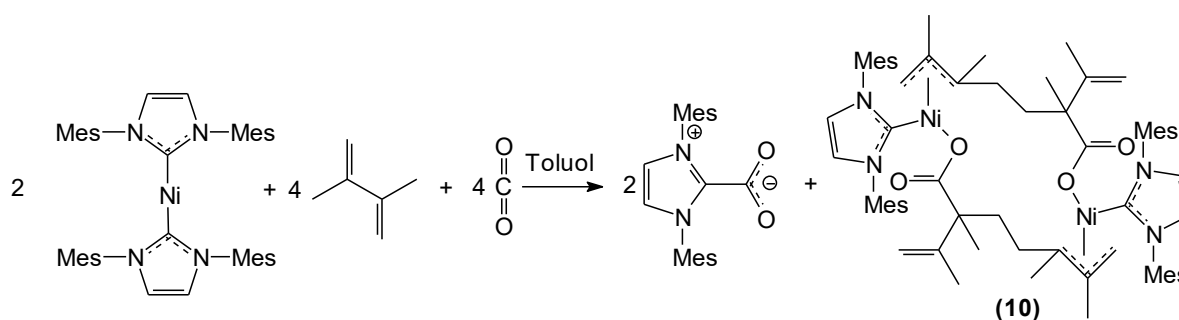


Abb. 42. Molekülstruktur von $[(\text{IMes})\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{COO})]_2$ (**10**) (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-C14 1,901(3), Ni-O2# 1,894(2), Ni-C1 1,961(3), Ni-C3 2,131(4), C11-O1 1,225(4), C11-O2 1,281(4), C1-C2 1,414(5), C2-C3 1,373(5), C14-Ni-O2# 98,82(12), C14-Ni-C1 93,71(15), O2#-Ni-C3 95,27(12), C1-Ni-C3 71,14(14), C1-C2-C3 117,7(4), N1-C14-N2 103,6(3). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # -x+2, -y+2, -z+2.

Wie Abbildung 42 zu entnehmen ist, konnte auch bei Einsatz des Carbenliganden IMes nicht verhindert werden, dass die Kopplung zweier 2,3-Dimethylbutadiene der erste Reaktionsschritt unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen ist. Die Bildung des isolierten Produktes (**10**) vollzieht sich also in Analogie zu Teilschritten der in Schema 47 dargestellten Katalyse durch eine Kopplung von zwei 2,3-Dimethylbutadienen, Umlagerung einer Allyleinheit des gebildeten Diallynickel(II)-Komplexes von der η^3 -Allyl- in die η^1 -Allylstruktur und anschließender Insertion von CO_2 in die Ni-C-Bindung. Dem schließt sich eine Umlagerung in einen dinuklearen Nickelkomplex an, wie es auch bei der definierten Umsetzung von $[(\text{Cy}_3\text{P})\text{Ni}(\text{C}_{10}\text{H}_{16})]$ mit CO_2 beobachtet wurde ^[138]. So läuft bei dieser Reaktionsführung also eine stöchiometrische Reaktion ab, die in Schema 48 noch einmal dargestellt wird.



Schema 48. Bildung von **(10)** bei der Umsetzung von 2,3-Dimethylbutadien und CO₂ mit [(IMes)₂Ni].

Auch bei einem weiteren Versuch unter anderen Bedingungen (1 mol% (IMes)₂Ni, 60 h, 75 °C, 7 bar CO₂-Druck bei 0°C) konnten keine Produkte identifiziert werden, die auf eine katalytische Reaktion schließen lassen.

An dieser Stelle soll nun etwas näher auf die Komplexverbindung **(10)** eingegangen werden. Wie das ermittelte Strukturmodell zeigt, ist die Koordinationssphäre der Nickelatome in **(10)** der in **(3i)** ähnlich. Auch hier ist das Nickelzentrum von den Kohlenstoffatomen einer Allylfunktion, dem Carbenkohlenstoffatom und einem Sauerstoffatom der Carboxylatfunktion verzerrt quadratisch-planar umgeben.

Offensichtlich kommt es nach dem CO₂-Einschub zu einem Austausch der Carboxylatliganden zwischen zwei mononuklearen nickelacyclischen Carboxylaten, um der Ausbildung eines ungünstigen siebenzähligen Rings entgegenzuwirken. So bildet sich als zentrale Einheit des Moleküls ein 14-zähliger Ring mit zwei Nickelatomen aus.

Ob dieses zentrale Strukturmotiv auch in Lösung erhalten bleibt, oder ob hier Monomerisierung auftritt, lässt sich anhand der NMR-Spektren nicht eindeutig erkennen. Man beobachtet sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum für die Resonanzen des Carbenliganden sehr breite Signale (z.T. mehr als 1 ppm Linienbreite im ¹³C-NMR-Spektrum), während die anderen Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome scharfe Resonanzen liefern. Das deutet stärker auf dynamische Prozesse an der Peripherie des Moleküls, wie zum Beispiel gehinderte Ligandrotation, als auf Umlagerungen hin, welche die zentrale Einheit betreffen.

Interessanterweise wurden bei der Kristallisation von **(10)** aus ein und derselben Lösung drei verschiedene Sorten von Kristallen isoliert. Bei allen dreien handelt es sich um **(10)**, die Kristalle unterscheiden sich lediglich im Gehalt des cokristallisierten Toluols. Während zu Beginn der Kristallisation hauptsächlich Kristalle gebildet werden, die kein cokristallisiertes Toluol enthalten, scheiden sich anschließend Kristalle ab, die erst ein Toluolmolekül pro

Molekül **(10)** und später auch zwei Moleküle Toluol pro Molekül **(10)** enthalten. Die Kristallisation der „toluolreichen“ Kristalle geht dabei mit dem teilweisen Wiederauflösen der toluolfreien bzw. „toluolarmen“ Kristalle einher.

Obwohl die ersten Versuche in Richtung katalytischer CO₂-Aktivierung, ausgehend von carbenstabilisierten Nickelverbindungen auch bei der Umsetzung von 2,3-Dimethylbutadien und CO₂ nicht erfolgreich waren, lässt sich festhalten, dass das Potential carbenstabilisierter Nickelprecursoren noch lange nicht ausgeschöpft ist. Anders als bei den gut untersuchten phosphanstabilisierten Systemen stehen die Untersuchungen mit NHC's mit der in dieser Arbeit vorgestellten erstmaligen Synthese carbenstabilisierter nickelacyclischer Carboxylate des Typs **1-3** gerade am Anfang.

2.1.5. Folgereaktionen nickelacyclischer Carboxylate

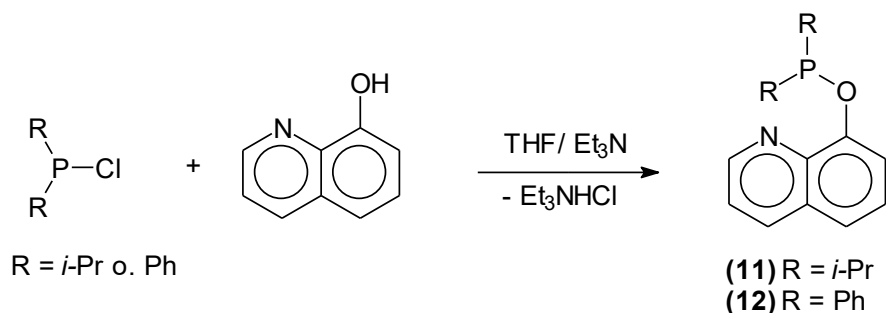
Von besonderem Interesse sind nickelacyclische Carboxylate, die aufgrund ihres Neutralliganden über eine erhöhte oder geänderte Reaktivität, verglichen mit den „normalen“ Vertretern dieser Verbindungsklassen verfügen. Dabei sind sowohl Reaktivitäten in Reaktionen mit weiteren organischen Substraten als auch „Umlagerungsreaktionen“ im Nickelacyclus selbst, wie zum Beispiel β -Hydrideliminierung gemeint.

Solche „ungewöhnlichen“ Nickelacyclen könnten somit neue Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungsklasse eröffnen, sei es nun im Hinblick auf neue nickellassiierte Katalysen, in denen Nickelacyclen als potentielle Intermediate eine Rolle spielen oder aber in stöchiometrischen Umsetzungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Komplexe des Typs **1** mit ungewöhnlicher Reaktivität näher untersucht bzw. die Untersuchungen aus vorangegangenen Arbeiten fortgeführt. Auf diese Systeme soll nun näher eingegangen werden.

2.1.5.1. 8-Oxychinolylphosphinite als Liganden in Nickelacyclen des Typs **1**: Metallorganische Reaktionen zur Konstruktion höher aggregierter anorganischer Verbindungen

Da stärker basische Liganden mit Phosphor- oder Stickstoffdonoratomen Nickelacyclen des Typs **1** besonders gut stabilisieren, sind sie mit Hinblick auf ligandinduzierte Folgereaktion weniger aussichtsreich. Das gilt auch für Chelatliganden, welche mit Nickel einen idealen Fünfring ausbilden. Von erhöhtem Interesse sind demnach solche Liganden, die dem Idealbild des stark basischen Fünfringchelatbildners nicht entsprechen.

Als interessante Ligandsysteme haben sich 8-Oxychinolylphosphinite erwiesen, die in Teilen in Zusammenarbeit mit G. Gillies (Praktikum Anorganische Chemie 5) ^[139] bearbeitet wurden. Diese Verbindungen tragen drei potentielle Donoratome (P, N, O) und könnten somit sowohl als Fünfringchelatbildner mit N,O-Donorsatz als auch als Sechsringchelatbildner mit N,P-Donorsatz auftreten. Andererseits könnten diese Verbindungen auf Grund der leicht spaltbaren P-O-Bindung neben ihrer Funktion als Ligand auch als Substrat in metallassiierten Reaktionen fungieren. Ein einfacher Zugang zu 8-Oxychinolylphosphiniten ist die Umsetzung der entsprechenden Chlorphosphate mit 8-Hydroxychinolin in Anwesenheit von Triethylamin (Schema 49).



Schema 49. Darstellung von 8-Oxychinolylphosphiniten

Auf diesem Weg können Diisopropyl-8-oxychinolylphosphinit **(11)** und Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit **(12)** in Form nahezu farbloser Öle gewonnen werden. Die Verbindungen wurden mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Zusätzlich lässt sich **(12)** durch Umkristallisation aus Ether in einen kristallinen, farblosen Feststoff überführen. Zur Vervollständigung der analytischen Daten wird auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Das dabei ermittelte Strukturmodell ist in Abbildung 43 gezeigt, soll aber unkommentiert bleiben, da es die erwartete Struktur zeigt. Auch die Bindungslängen und -winkel liegen im Erwartungsbereich.

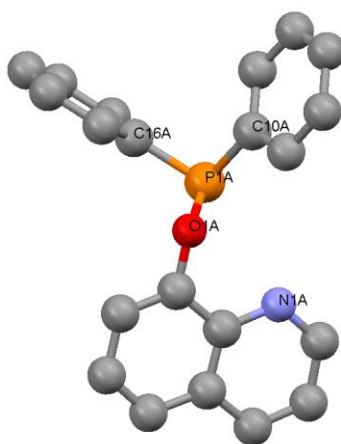


Abb. 43. Molekülstruktur von Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit **(12)** (ohne H-Atome, eins von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): P1A-O1A 1,6663(10), P1A-C10A 1,8270(15), P1A-C16A 1,8348(14), O1A-C1A 1,3826(16), C10A-P1A-O1A 96,04(6), C16A-P1A-O1A 99,94(6), C1A-O1A-P1A 119,53(9).

Durch Umsetzung der Liganden **(11)** und **(12)** mit **(1c)** in THF bilden sich durch Verdrängung der Pyridinliganden die neuen nickelacyclischen Carboxylate $[(\mathbf{11})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1t**) und $[(\mathbf{12})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1u**).

Die Verbindung mit dem basischeren Liganden (**11**) ist bei Raumtemperatur im Feststoff und in THF-Lösung stabil. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (d_8 -THF) von (**1t**) wird ein einzelnes Singulett bei 179,4 ppm beobachtet. Dieses um etwa 20 ppm im Vergleich zum unkoordinierten Liganden tieffeldverschobene Signal deutet auf eine Koordination über das Phosphoratom hin. Im Kristall kann dieser Koordinationsmodus des Liganden durch eine Röntgenstrukturanalyse von aus THF erhaltenen Einkristallen belegt werden (Abb. 44). Die hier gefundene, scheinbar deutlich verkürzte Bindung C1-C2 (1,397 Å) ist auf eine nicht aufgelöste Fehlordnung von C1 zurückzuführen und nicht auf einen etwaigen Doppelbindungscharakter dieser Bindung. Die anderen Atomabstände bewegen sich in den für diesen Verbindungstyp normalen Bereichen.

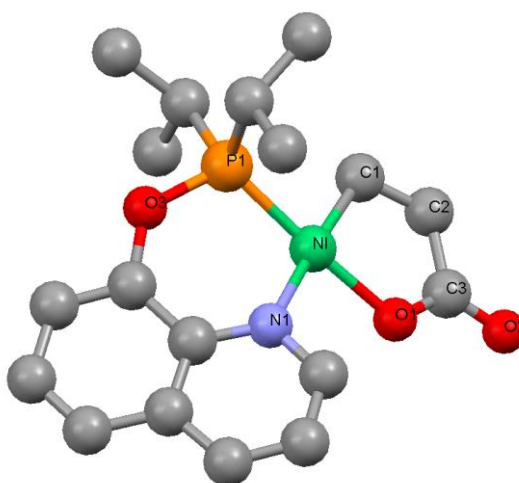


Abb. 44. Molekülstruktur von $[(\mathbf{11})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1t**) (ohne H-Atome) ^[139]. Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,0685(13), Ni-N1 2,003(4), Ni-C1 1,953(5), Ni-O1 1,903(3), C1-C2 1,397(8), C2-C3 1,498(7), C3-O1 1,290(5), C3-O2 1,227(5), P1-O3 1,632(3), P1-Ni-N1 92,90(10), P1-Ni-C1 90,41(18), N1-Ni-O1 91,20(13), C1-Ni-O1 85,5(2), C4-O3-P1 129,1(3), O3-P1-Ni 111,38(13).

Verändert man die elektronischen Eigenschaften des Liganden, wie etwa beim Wechsel von (**11**) zur deutlich weniger basischen Verbindung (**12**) so wirkt sich das deutlich auf die Reaktivität des entstehenden Nickelacyclus aus. (**1u**) lässt sich zwar aufgrund seiner extremen Schwerlöslichkeit in THF isolieren und in Festsubstanz mittels IR-Spektroskopie und Elementaranalyse charakterisieren, ist aber in Lösung (DMF/THF) instabil. Bei zügiger Probenvorbereitung ist es aber möglich, ein ^1H -NMR-Spektrum zu erhalten, das (**1u**) als ein nickelacyclisches Carboxylat des Typs **1** ausweist. Die Resonanz der Ni-CH₂-Gruppe findet sich in Form eines Doppeltripletts bei 0,42 ppm. Dabei ist die größere Kopplungskonstante

von 11,1 Hz der Kopplung 3J zwischen dem Phosphorkern und den H-Atomen zuzuordnen. Die andere Kopplung ($^3J = 6,8$ Hz) ist die zu den Wasserstoffkernen der benachbarten CH_2COO -Gruppe, deren Resonanz bei 2,12 ppm detektiert wird (dt, $^4J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 4,9$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 6,8$ Hz). Aufgrund der längeren Messzeit deutet sich im ^{31}P -NMR-Spektrum die langsame Folgereaktion von (**1u**) in Lösung bereits an. Neben dem erwarteten Singulett bei 148,5 ppm wird hier bereits ein zweites Signal geringerer Intensität bei 137,4 ppm beobachtet. Nach mehreren Tagen unter Inertbedingungen weist das ^{31}P -NMR letztendlich nur noch eine sehr breite Resonanz bei etwa 21 ppm auf. Offenbar ist an dieser Stelle der Endpunkt der Reaktion unter Inertbedingungen erreicht. Lässt man nun Luft zu der gelben Lösung Zutreten so verfärbt diese sich langsam grün und im Verlauf mehrerer Tage scheidet sich eine Verbindung (**13**) in grünen Kristallen ab. Nach beendeter Kristallisation ist die verbleibende Lösung wieder gelb gefärbt. Die so erhaltenen Kristalle eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse, welche als Ergebnis das in Abbildung 45 dargestellte Strukturmodell liefert.

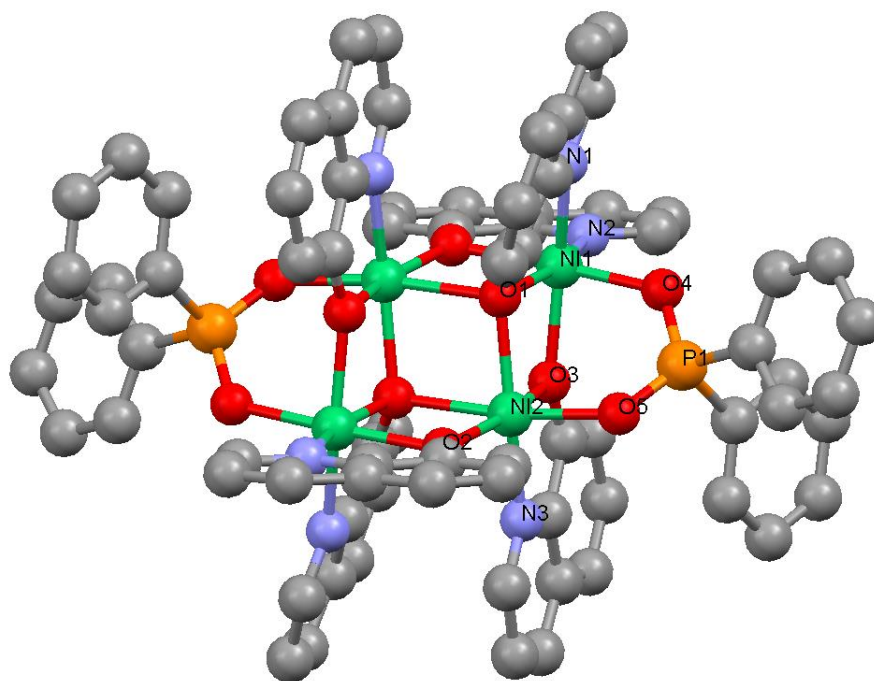
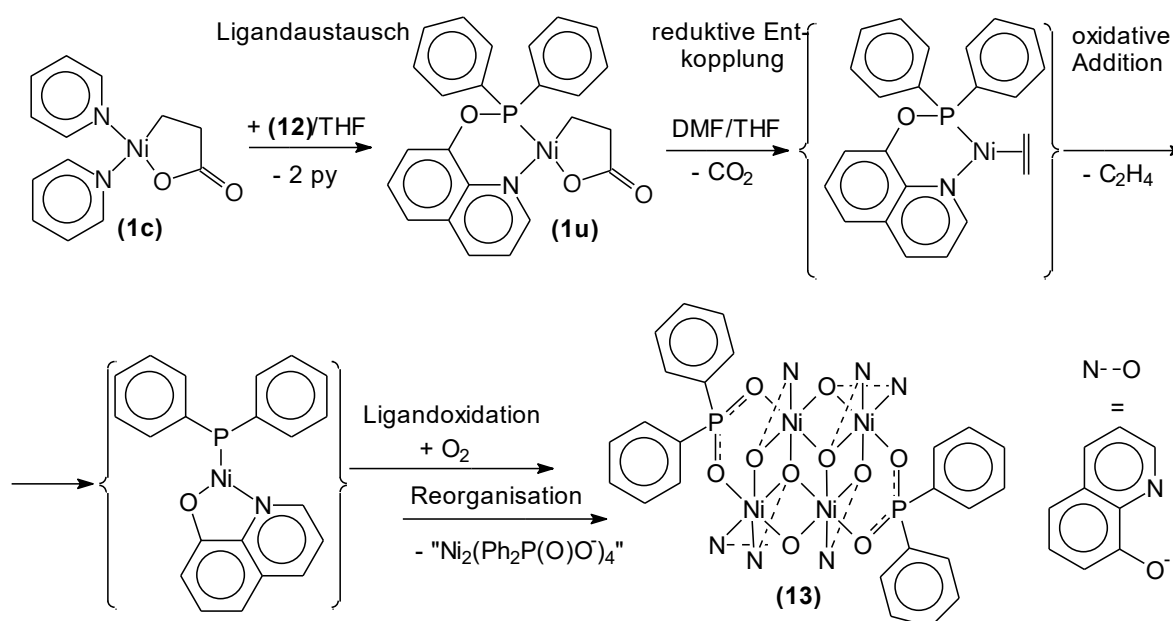


Abb. 45. Molekülstruktur von $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_6(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2]$ (**13**) (ohne H-Atome und cokrystallisiertes THF). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ni1-N1 2,069(3), Ni1-N2 2,019(3), Ni1-O1 2,056(2), Ni1-O2 2,055(2), Ni1-O3 2,072(2), Ni1-O4 2,059(2), Ni2-O1 2,081(2), Ni2-O1# 2,224(2), Ni2-O2# 2,029(2), Ni2-O3 2,024(2), Ni2-O5 2,037(2), Ni2-N3 2,043(3), N1-Ni1-N2 102,22(11), N1-Ni1-O1 81,33(10), N2-Ni1-O2 81,39(10), N1-Ni1-O4 84,78(10), O1-Ni1-O4 91,39(9), O1-Ni1-O3 81,95(9), N3-Ni2-O3 81,24(10), O1#-Ni2-O2# 78,97(8), O3-Ni2-O5 90,55(9), O1-Ni2-O1# 81,02(9), N3-Ni2-O2# 95,60(10), O1-Ni2-O3 82,50(9). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # -x+1, -y+1, -z+1.

In der paramagnetischen tetranuklearen Nickelverbindung (**13**), ($\mu_{\text{eff}} = 6,6 \mu_{\text{B}}$), die in 64 % Ausbeute isoliert wurde, werden die Nickelzentren sowohl durch Oxinat- als auch Phosphinatliganden stabilisiert. Abbildung 45 zeigt, dass in (**13**) alle vier Nickel(II)-Zentralatome oktaedrische Koordinationsgeometrie aufweisen und alle vier Oktaeder über die Phenolatsauerstoffatome kantenverknüpft sind. Dabei sind zwei der vier Oktaeder mit jeweils zwei anderen verknüpft, während die beiden anderen Oktaeder mit allen drei Nachbarn über eine Kante verbunden sind. Die beiden Diphenylphosphinatgruppen fungieren als jeweils zweizählige Brückenliganden. Bindungslängen und -winkel liegen im üblichen Bereich. Ähnliche Ligandsysteme, bestehend aus Oxinat- und Thiophosphorsäure-O,O'-dialkylesterliganden, wurden in Untersuchungen zur Flüssig/Flüssigextraktion von Nickel(II) ^[140] bzw. zur Synthese von Nickelkomplexen eingesetzt ^[141].

In Schema 50 ist eine erste Hypothese zur Bildung von (**13**) dargestellt, die sich auf folgende Fakten und Thesen stützt. (**1u**) ist isolierbar und strukturell ausreichend charakterisiert. Die nachfolgende reduktive Entkopplung des komplexgebundenen Fragments $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-$ in (**1u**) zu Ethen und CO_2 ^[63] ist wegen der stärker elektronenziehenden Charakters des Liganden (**12**) im Vergleich zum Liganden (**11**) energetisch begünstigt und führt zum Nickel(0)-Komplex. An dem so entstandenen Nickel(0)-Zentrum erfolgt nunmehr die oxidative Addition des Liganden (**12**).



Schema 50. Hypothese zur Bildung von (**13**).

Dabei wird die P-O-Bindung gespalten, so dass ein (nicht isolierter) Ni(II)-oxinato-phospidokomplex entsteht. Dessen Oxidation durch Sauerstoff führt dann zum tetranuklearen Oxinato-diphenylphosphinato-Komplex **(13)**.

Dass bei der Reaktion zu **(13)** intermediär Ni(0)-Spezies gebildet werden, wird auch durch die Beobachtung gestützt, dass der Ni(0)-Komplex $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$ mit dem Liganden **(12)** in Gegenwart von Sauerstoff ebenfalls zum Komplex **(13)** führt. Dabei kann aus der Mutterlauge auch die mononukleare Komplexverbindung $[(\text{dmf})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2]$ **(14)** in Form blassgelber Kristalle isoliert werden.

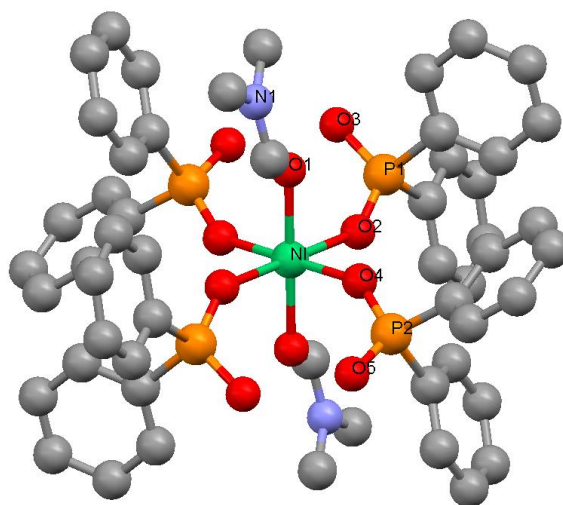


Abb. 46. Molekülstruktur von $[(\text{dmf})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2]$ **(14)** (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-O1 2,052(2), Ni-O2 2,063, Ni-O4 2,042(2), P1-O2 1,497(3), P1-O3 1,542(3), P2-O4 1,495(3), P2-O5 1,520(3), O1-Ni-O2 88,96(10), O1-Ni-O4 90,81(10), O2-Ni-O4 91,49(10), O2-Ni-O4# 88,51(10). Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: # -x, -y+1, -z.

(14) ist ein mononuklearer oktaedrischer Nickel(II)-Komplex und enthält zwei Diphenylphosphinsäureliganden und zwei Diphenylphosphinatliganden, die jeweils als einzählige Liganden fungieren. Zwei transständige DMF-Liganden ergänzen die Koordinationszahl zu sechs. Eine analoge Verbindung mit zwei Acetonitrilliganden, die auf einem anderen Wege erhalten wurde, ist bereits in der Literatur beschrieben ^[142]. Abbildung 46 zeigt die Molekülstruktur von **(14)** und gibt ausgewählte Bindungslängen und -winkel an. Bei näherer Betrachtung des Nebenproduktes **(14)** fällt auf, dass es zur Bildung dieser Spezies einer Wasserstoffquelle bedarf, um das Vorhandensein der beiden koordinierten Diphenylphosphinsäuremoleküle zu erklären. Es kann nicht ausgeschlossen

werden, dass das in der zugesetzten Luft enthaltene Wasser als H-Quelle fungiert. Mit Blick auf die im Folgenden dargestellten Reaktionen erscheint das jedoch wenig wahrscheinlich.

Führt man die Reaktion von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ mit **(12)** unter Ausschluss von Luft durch, lassen sich weitere Rückschlüsse auf den Reaktionsablauf ziehen. Setzt man den Liganden mit $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ im Verhältnis 1:1 in THF/DMF um, so kristallisiert aus der Reaktionslösung im Verlauf mehrerer Tage ein Gemisch aus grünen und blassgelben, nahezu farblosen Kristallen aus. Beide Verbindungen können durch eine Röntgenstrukturanalyse identifiziert werden. Bei der blassgelben Verbindung handelt es sich, wie Abbildung 47 zeigt, um den bereits bekannten Nickel(0)-Komplex $[(\text{Ph}_2\text{PH})_4\text{Ni}]$ **(15)** ^[143].

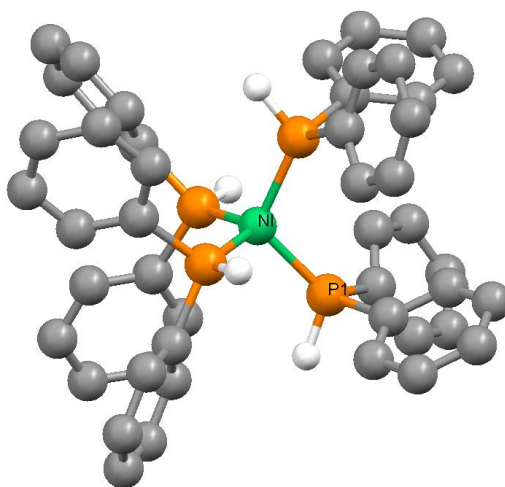


Abb. 47. Molekülstruktur von $[(\text{Ph}_2\text{PH})_4\text{Ni}]$ **(15)** (ohne H-Atome, mit Ausnahme von P-H). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,1446(6), P1-Ni-P1# 113,02(3), P1-Ni-P1#2 107,728(16). Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: # -x+1, -y+3/2, z+0 #2 -y+5/4, x+1/4, -z+1/4.

In **(15)** ist das Nickel(0)-Zentrum in typischer Weise tetraedrisch von vier Phosphanliganden umgeben. Bei der grünen kristallinen Verbindung handelt es sich, wie das mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Strukturmodell (Abb. 48) zeigt, um $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_8]$ **(16)**.

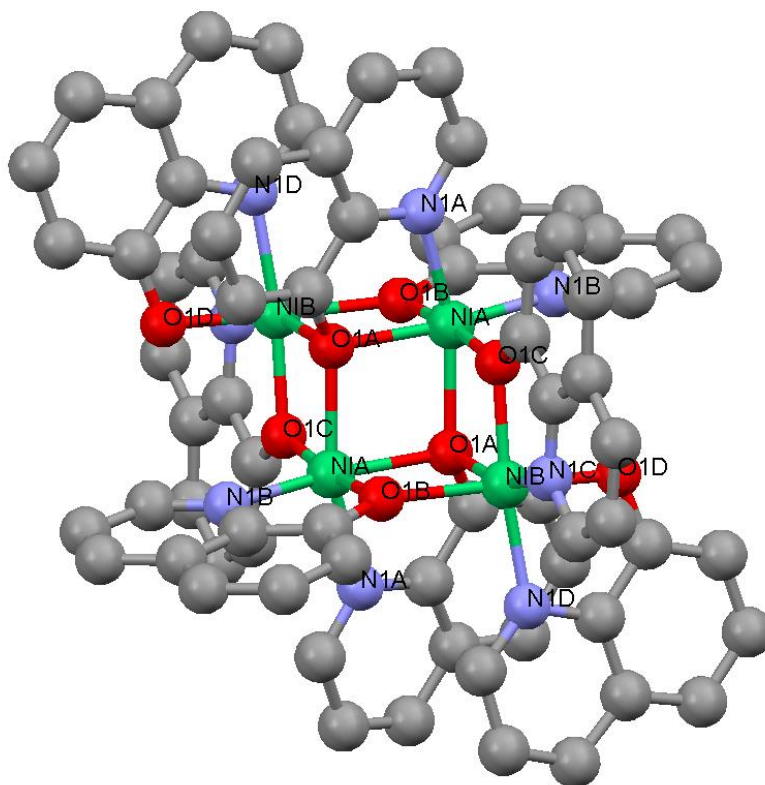


Abb. 48. Molekülstruktur von $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_8]$ (**16**) (ohne H-Atome und kokristallisiertes DMF und THF). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): NiA-N1B 2,019(4), NiA-O1A 2,113(3), NiA-O1B 2,023(3), NiA-O1C 2,083(3), NiA-N1A# 2,054, NiA-O1A# 2,053(3), NiB-O1D 2,025(3), NiB-O1C 2,004(3), NiB-N1D 2,048(4), NiB-N1C 2,029(4), NiB-O1B# 2,079(3), NiB-O1A 2,198(3), O1A-NiA-O1B 93,26(12), O1A-NiA-O1C 80,96(11), N1B-NiA-O1B 82,34(13), O1A-NiB-O1B# 78,50(11), O1A-NiB-N1D 99,66(12), O1C-NiB-N1C 82,38(13), NiA-O1A-NiB 95,55(11), NiA-O1C-NiB, 102,70(13), NiA-O1A-NiA# 97,76(12). Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: # $-x+1/2, -y+3/2, -z$

Außerdem lässt sich bei einer 2:1 Umsetzung von (**12**) und $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ ein grüner Feststoff isolieren. Durch Umkristallisation dieser Substanz aus DMF an der Luft wird das dimere Nickeloxinat $[(\text{dmf})_2\text{Ni}_2(\text{oxinat})_4]$ (**17**) isoliert. Die Kristallstrukturanalyse von (**17**) (Abb. 49) belegt, dass ein dinuklearer Ni(II)-Komplex mit vier Oxinatchelatliganden vorliegt. Die beiden gebildeten Oktaeder sind über zwei Phenolatsauerstoffe kantenverknüpft, und die beiden DMF-Liganden stehen in transoider Anordnung zueinander. Obwohl die Festkörperstrukturen einiger Komplexe des Typs $[(\text{solvent})_n\text{Ni}(\text{oxinat})_2]_m$ durch Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurden, wobei mononukleare Verbindungen mit Nickel in quadratisch-planarer ^[144] oder oktaedrischer Koordinationssphäre ^[145,146], aber auch trinukleare Komplexe ^[147] gefunden wurden, ist eine, den Komplexen (**16**) und (**17**) analoge dinukleare bzw. tetranukleare Nickeloxinat-Spezies bisher nicht strukturell charakterisiert

worden. Allerdings wurden zu **(17)** analoge Strukturen für Verbindungen des Typs $[(\text{solvent})_n\text{Ni}(\text{oxinat})_2]_m$ anhand von UV/VIS-Spektren in Lösung vorhergesagt ^[148].

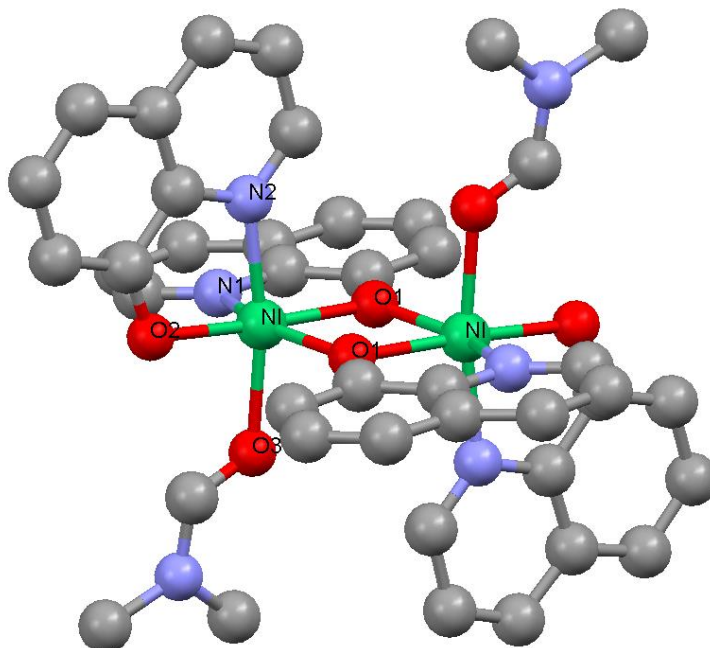
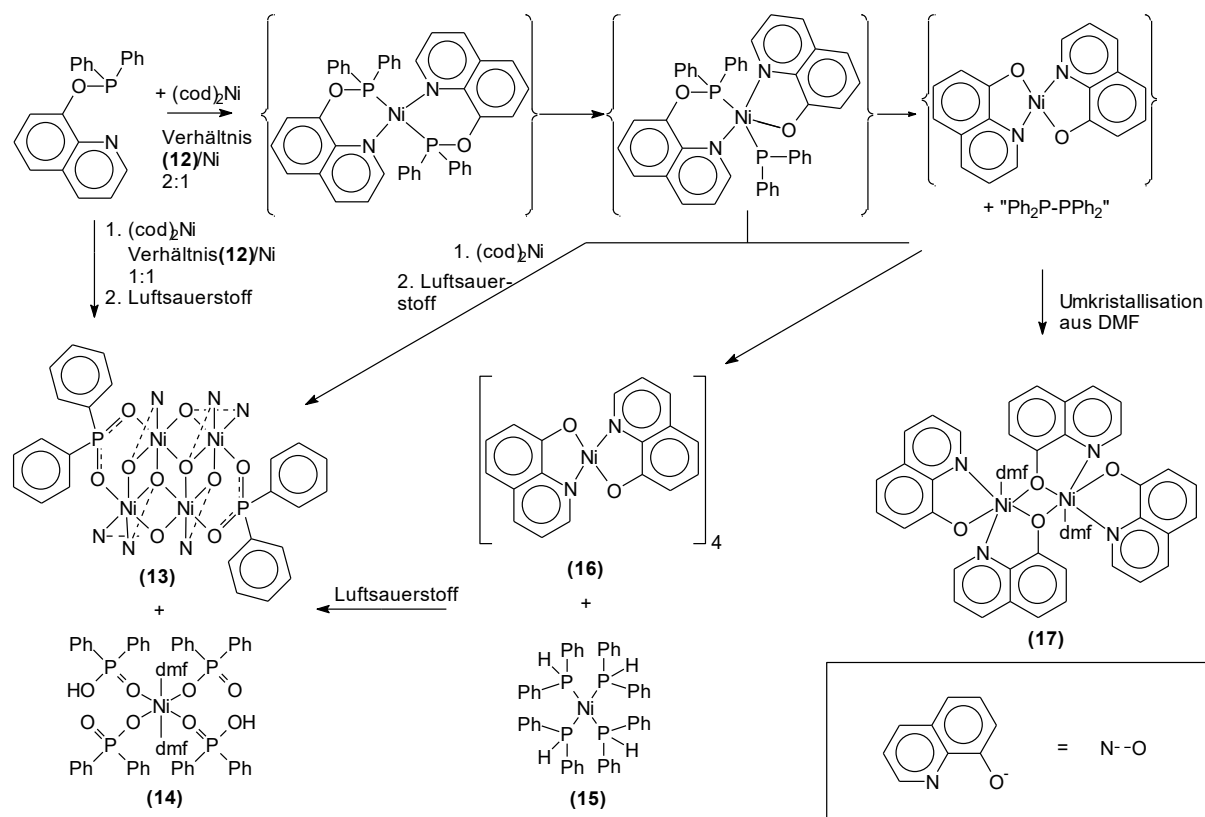


Abb. 49. Molekülstruktur von $[(\text{dmf})_2\text{Ni}_2(\text{oxinat})_4]$ **(17)** ^[139] (ohne H-Atome und cokristallisiertes DMF). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-O1 2,0417(18), Ni-O2 2,0203(18), Ni-O1# 2,0650(17), Ni-O3 2,1086(18), Ni-N1 2,079(2), Ni-N2 2,081(2), N1-Ni-O1 79,86(8), N2-Ni-O2 81,37(8), O1-Ni-O1# 75,88(8), O1-Ni-O3 94,17, O1-Ni-N2 94,93(8), N1-Ni-N2 92,15(8), Ni-O1-Ni# 104,12(8). Symmetrieoperationen für äquivalente Atome: # - x+1, -y+2, -z+2.

Im Hinblick auf die Bildung von **(14)** und **(15)** muss der in Schema 50 dargestellte, hypothetische Bildungsmechanismus noch einmal überarbeitet werden. Die Bildung einer Nickel(0)-Spezies aus **(1u)** und $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ kann als gesichert gelten. Schema 51 verdeutlicht, wie die Komplexe **(13-17)** ausgehend von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ entstehen könnten. Schlüsselprodukt ist die durch oxidative Addition am Nickel(0) entstehende Oxinato-phosphido-Spezies, die in einer thermischen Reaktion intermediär Bis(oxinato)-Nickel(II) und Tetraphenyldiphosphin bildet. Es ist bekannt, dass sich aus Tetraphenyldiphosphin in Anwesenheit von Nickel(II)-Verbindungen Ph_2PH bilden kann ^[149]. Die Wasserstoffquelle in dieser Reaktion ist allerdings noch nicht zweifelsfrei geklärt, neben Tetraphenyldiphosphan selbst kommt im hier beschriebenen Fall zum Beispiel auch THF in Frage. Mit überschüssigem $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ (z.B. bei einer Umsetzung Ligand/ $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ im Verhältnis 1:1) kann sich nun $[(\text{Ph}_2\text{PH})_4\text{Ni}]$ **(15)** bilden.

In Gegenwart von Luftsauerstoff findet die Oxidation der Phosphan- beziehungsweise Phosphidoliganden statt, was zur Bildung von Verbindung **(14)** führt. Parallel dazu bildet sich durch Ligandaustausch mit Bis(oxinato)-Nickel(II) auch der Nickel-4-Kernkomplex **(13)**.



Schema 51. Hypothese zur Bildung der Verbindungen **(13-17)**.

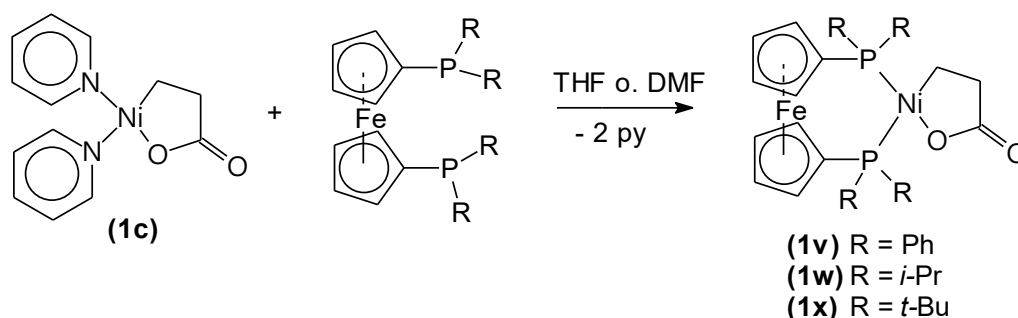
In Anbetracht der in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen und Produkte lässt sich sagen, dass metallorganische Verbindungen nicht nur für die *organische* Synthesechemie wertvolle Synthone sein können, sondern auch für den Aufbau neuer Koordinationsverbindungen potentiell nützlich sind. Diese bisher wenig genutzte Synthesestrategie zur Konstruktion wohl definierter höher organisierter anorganischer Systeme könnte dabei die potentiellen Stärken metallorganischer Komplexe nutzen, nämlich ihren hohen Energieinhalt, ihre hohe, aber durchaus gut steuerbare Reaktivität, sowie die oftmals ausgeprägte Fähigkeit, Koordinations- und Oxidationszahlen leicht zu ändern. Eine wesentliche Ursache für dieses Defizit besteht darin, dass die Steuerung einer Reaktionskaskade typischer übergangsmetallorganischen Reaktionen meistens schwierig zu bewerkstelligen ist. Oft erfolgt unerwünschte Zersetzung, und vielfach sind die Reaktionen so unselektiv, dass zahlreiche Folgeprodukte entstehen.

Die Bildung von **(13)** zeigt aber, dass sich diese Defizite in einigen Fällen überwinden lassen. Ausgehend von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO})]$ (**1c**) und **(12)** entsteht **(13)** in einer Reaktionssequenz bestehend aus fünf metallassistierten Reaktionen (Ligandaustausch,

reduktive Entkopplung, oxidative Addition, metallassistierte Ligandoxidation, Reorganisation/Ligandaustausch) mit Wechsel der Oxidationszahlen am Nickel zwischen +2 \rightarrow 0 \rightarrow +2. Die Koordinationszahlen ändern sich dabei in folgender Weise: 4 (planar-quadratisch) \rightarrow 4 (tetraedrisch) bzw. 3 (trigonal planar) \rightarrow 6 (oktaedrisch). Diese Reaktionen sind steuerbar und erlauben die Synthese des Nickel(II)-Komplexes (**13**) in guten Ausbeuten.

2.1.5.2. Diphosphanliganden mit Ferrocenrückgrat und ihre nickelorganischen Komplexe als Modellverbindungen für Intermediate bei der katalytischen Synthese von Acrylsäure aus Ethen und CO₂

Wie wir bereits in vorangegangenen Arbeiten gefunden haben, sind auch 1,1'-Diphoshoferrocenliganden in vielerlei Hinsicht äußerst interessante Ligandsysteme. So lassen sich diese sterisch anspruchsvollen Liganden ausgehend von (**1c**) durch Ligandaustausch in nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** einführen (Schema 52) ^[107].

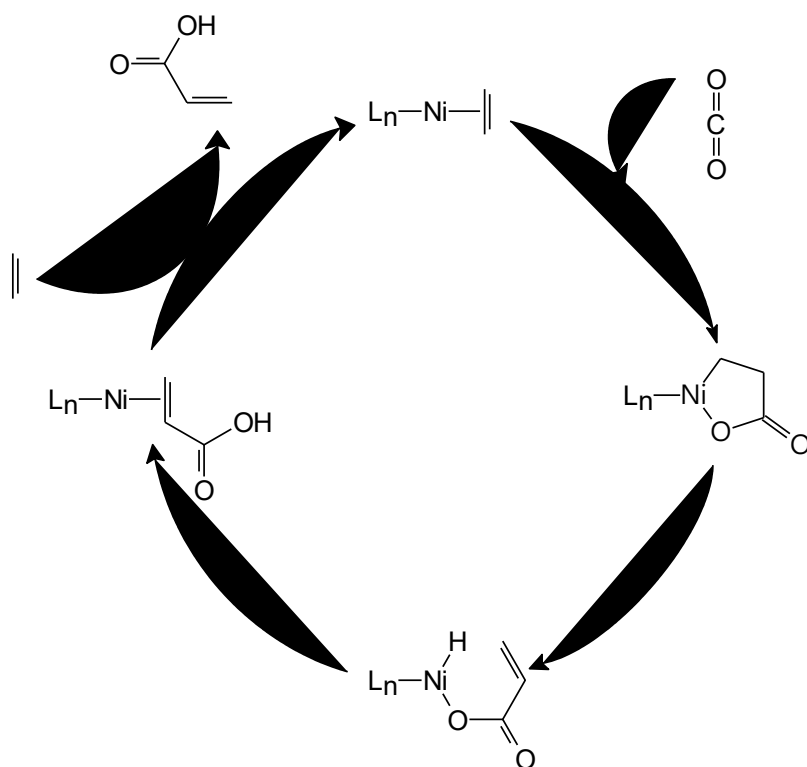


Schema 5. Synthese 1,1'-Diphoshoferrocen-stabilsierter Nickelacyclen.

Die so entstehenden Derivate (**1v-1x**) variieren deutlich in ihrer Reaktivität. Während (**1v**) und (**1w**) isoliert werden können, reagiert (**1x**) unter reduktiver Entkopplung der Propionateinheit zu Ethen und CO₂ weiter und es wird der entsprechende Nickel(0)-Komplex $[(d^t\text{bpf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ isoliert ^[107].

Aber auch (**1v**) zeigt eine ungewöhnliche Reaktivität. Während (**1w**) vollständig charakterisiert werden konnte und auch die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur vorliegt, treten bei Umkristallisationsversuchen mit (**1v**) in DMF Folgereaktionen auf. Als ein Produkt wurde $[(\mu\text{-dppf})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-OOC=CHCH}_3)(\mu\text{-CO})]\cdot 2\text{DMF}$ in extrem geringer Ausbeute erhalten. Diese, nur durch eine Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Verbindung entsteht aus (**1v**) wahrscheinlich durch β -Hydrideliminierung in einem komplizierten, nicht aufgeklärten Mechanismus. Somit ist diese Reaktion eines von drei Beispielen ^[74,107,112,] für eine ligandinduzierte β -Hydrideliminierung in nickelacyclischen

Carboxylaten des Typs **1**. So ermöglicht der Einsatz von dppf als Ligand, wenn auch in geringem Umfang, einen weiteren essentiellen Schritt der hypothetischen Acrylsäuresynthese aus Ethen und CO₂ (Schema 52). An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass sich eine β -Hydrideliminierung in Derivaten des Typs **1** auch durch Zusatz von BeCl₂ erzwingen lässt [79].



Schema 52. Postulierter Mechanismus einer hypothetischen, nickelkatalysierten Acrylsäuresynthese aus Ethen und CO₂.

Des Weiteren war es möglich, mit den Liganden dppf und d'ppf die ersten stabilen Acrylsäurekomplexe des Nickels darzustellen [112]. Diese Derivate stellen, ebenso wie die nickelacyclischen Carboxylate des Typs **1**, mögliche Intermediate der Acrylsäuresynthese dar (Schema 52).

Da 1,1'-Diphosphinoferrocenliganden in der Lage sind, ungewöhnliche Nickelkomplexe zu stabilisieren bzw. in solchen Verbindungen ungewöhnliche Reaktivitäten auslösen, werden die Untersuchungen an diesen Systemen im Rahmen dieser Arbeit fortgeführt.

Es zeigte sich, dass die Synthese von $[(\mu\text{-dppf})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-OOC=CHCH}_3)(\mu\text{-CO})]\cdot 2\text{DMF}$ unter den bekannten Bedingungen reproduzierbar war. Allerdings blieben die Ausbeuten verschwindend gering und es wurden nie mehr als einige wenige Milligramm isoliert. Leider zeigte sich, dass diese rotbraune Verbindung in nahezu allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (DMF, THF, Ether, Toluol, Ethanol) unlöslich ist. So gelang es nicht, das mittels

Röntgenstrukturanalyse bestimmte Strukturmodell durch andere Messdaten zu verifizieren. Aus der Mutterlauge der Reaktion ließ sich aber nach längerer Zeit ein weiteres Reaktionsprodukt isolieren. Die NMR-Spektren der Verbindung belegen, dass es sich hier um $[(\text{dppf})_2\text{Ni}]$ (**18**) handelt. Die Molekülstruktur der in kristalliner Form isolierten Verbindung ist in Abbildung 50 zu sehen.

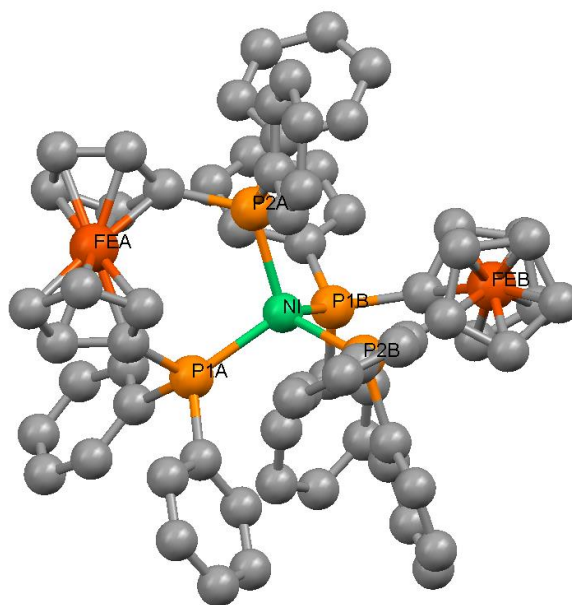


Abb. 50. Molekülstruktur von $[(\text{dppf})_2\text{Ni}]$ (**18**) (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1A 2,2688(12), Ni-P2A 2,2384(12), Ni-P1B 2,2432(12), Ni-P2B 2,2366(12), P1A-Ni-P2A 106,28(5), P1B-Ni-P2B 101,64, P1A-Ni-P1B 120,93(4), P2A-Ni-P2B 115,62(4), P1A-Ni-P2B 106,43(5), P2A-Ni-P1B 106,47(5).

Das Nickelzentrum wird in tetraedrischer Geometrie von den vier Phosphordonoratomen der beiden dppf-Liganden umgeben. Die beiden Liganden zeigen leicht unterschiedliche Geometrien. Während die beiden cp-Ringe im Ligand FEA in synclinal gestaffelter Konformation (Torsionswinkel $\tau = 43,9^\circ$) vorliegen und somit der Ligand die bei dppf-Komplexen häufigste Konformation einnimmt ^[150], ist die Konformation des anderen Liganden FEB synperiplanar eclipsed ($\tau = 15,0^\circ$). Daraus resultieren die beobachteten Differenzen der Bisswinkel der beiden dppf-Liganden (P1A-Ni-P2A $106,3^\circ$; P1B-Ni-P2B $101,6^\circ$). Auch bei anderen mononuklearen Komplexen mit zwei dppf-Chelatliganden werden diese unterschiedlichen Konformationen der beiden Liganden beobachtet, wenn auch meist in geringerem Maße ^[150].

Die experimentellen Ergebnisse liefern aber keinen Hinweis auf den Verbleib der Propionateinheit, und auch weitere Syntheseversuche zu

$[(\mu\text{-dppf})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-OOC=CHCH}_3)(\mu\text{-CO})]\cdot 2\text{DMF}$ oder anderen Produkten einer β -Hydrideliminierung unter geänderten Bedingungen (LM, Temperatur) blieben erfolglos.

Um sich dem Katalysezyklus nicht nur von präparativer Seite zu nähern, sondern auch eine Basis für quantenchemische Rechnungen zu schaffen, die in der Gruppe *U. Siel* (Universität Ulm) gegenwärtig durchgeführt werden, sollte auch die Verbindung $[(\text{dippf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (**19**) synthetisiert und strukturell charakterisiert werden. Bei Erfolg stünden dann drei Intermediate ((**19**), (**1w**) und $[(\text{dippf})\text{Ni}(2,3\text{-}\eta^2\text{-acrylsäure})]$) der hypothetischen Acrylsäuresynthese, stabilisiert mit ein und demselben Liganden, zur Verfügung und könnten als Grundlage für Rechnungen dienen.

Die Synthese von (**19**) gelang durch Umsetzung von $[(\text{cdt})\text{Ni}]$ mit d^ippf unter Ethenatmosphäre. Aus der Reaktionlösung lässt sich (**19**) durch Einengen und Überschieben mit Pentan in Form orangegelber Kristalle gewinnen. Das auf der Röntgenstrukturanalyse basierende Strukturmodell ist in Abbildung 51 dargestellt.

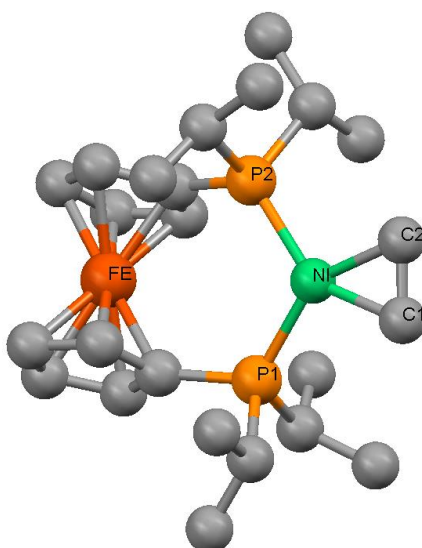
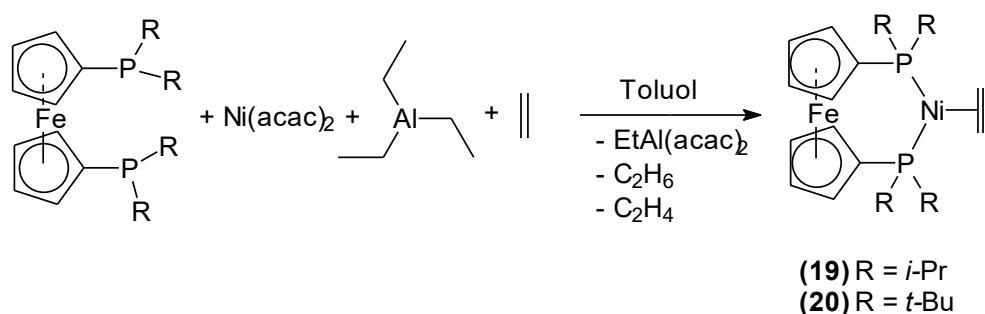


Abb. 51. Molekülstruktur von $[(\text{dippf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (**19**) (ohne H-Atome). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P1 2,1538(16), Ni-P2 2,1624(6); Ni-C1 1,967(2), Ni-C2 1,968(2), C1-C2 1,415(4), P1-Ni-P2 110,42(2), P1-Ni-C1 104,37(8), P2-Ni-C2 103,09(8), C1-Ni-C2 42,15(11).

Wie zu erkennen, ist das Nickelatom trigonal planar von den beiden Phosphoratomen des Liganden und dem Ethenmolekül umgeben. Das Ethenmolekül ist coplanar zur Koordinationsebene angeordnet; die beiden Ebenen P1NiP2 und C1NiC2 schließen einen Winkel von $2,8^\circ$ ein. Der Ligand liegt in der typischen synclinal gestaffelten Konformation ($\tau = 32,7^\circ$) vor und schließt einen Winkel von $110,4^\circ$ am Nickel ein. Bei Raumtemperatur

wird für die Wasserstoffatome des Ethens nur ein Singulett (2,19 ppm) im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet, was auf eine schnelle Rotation um die Achse Ni-Schwerpunkt(C1-C2) hindeutet. Auch das gefundene Triplett ($^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 7,3 \text{ Hz}$) bei 34,7 ppm der Ethenkohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum belegt das. Die anderen Resonanzen in den NMR-Spekten werden in typischen Lagen für koordiniertes d¹ppf gefunden und bedürfen deshalb keiner näheren Diskussion.

Einen anderen Weg zur Synthese von **(19)** eröffnet die Umsetzung von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ mit AlEt_3 in Gegenwart von d¹ppf unter Ethenatmosphäre (Schema 53) ^[112].



Schema 53. Darstellung von Ethen-Komplexen des Nickels

Dieser alternative Syntheseweg kann auch zur Darstellung des oben erwähnten $[(\text{d}^1\text{bpf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ **(20)** genutzt werden. Allerdings erwies er sich in diesem Fall auf Grund der exzellenten Löslichkeit der entstehenden Produkte als problematisch. Nachdem Kristallisationsversuche bei verschiedenen Temperaturen (5 °C, -20 °C, -40 °C) auch nach mehrmaligem Einengen erfolglos blieben, wurde zur Isolation des Produktes das als Lösungsmittel verwendete Toluol abdestilliert und der orangerote, ölige Rückstand in Ether aufgenommen. Dabei wurde ein Feststoff abgeschieden, der durch Filtration isoliert wurde. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigte jedoch, dass es sich hier nicht um eine einheitliche Substanz handelt, sondern dass ein Produktgemisch vorliegt. In diesem Gemisch ist auch $[(\text{d}^1\text{bpf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ enthalten. Eine saubere Fraktion von **(20)** konnte aus der Mutterlauge isoliert werden, nachdem diese bis fast zur Trockne eingengt und dann mit Pentan versetzt worden war. Auf diese Weise konnten etwa 20 % d. Th. an sauberem Komplex **(20)** erhalten werden. Aus der pentanhaltigen Mutterlauge wurden bei längerem Liegen bei -20 ° weitere Produkte abgeschieden. Eines davon, das in großen rotbraunen, fast schwarzen Kristallen kristallisierte, konnte durch Abdekantieren isoliert und anschließend charakterisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse weist es als $[(\text{d}^1\text{bpf})\text{Ni}(\text{acac})]$ **(21)** aus. Die ermittelte Molekülstruktur ist in Abbildung 52 dargestellt.

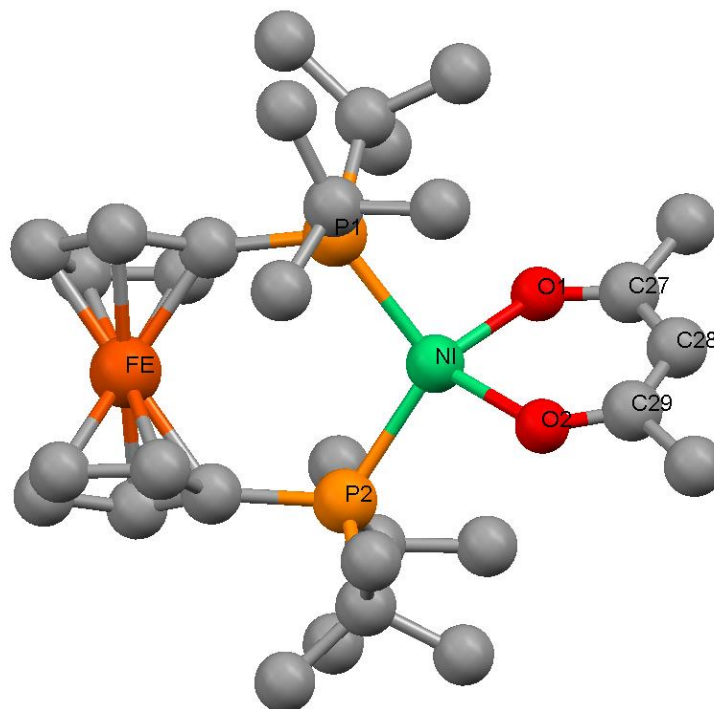


Abb. 52. Molekülstruktur von $[(d^tbpf)Ni(acac)]$ (**21**) (ohne H-Atome).

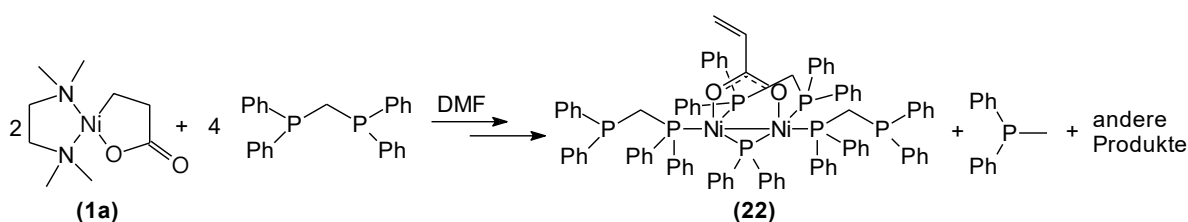
Ni-P1 2,2644(9), Ni-P2 2,2787(8), Ni-O1 2,021(2), Ni-O2 1,993(2), O1-C27 1,271(4), C27-C28 1,381(5), C28-C29 1,389(5), C29-O2 1,257(4), P1-Ni-P2 109,49(3), P1-Ni-O1 96,15(7), P1-Ni-O2 137,44(8), P2-Ni-O1 136,22(7), P2-Ni-O2 95,45(7).

Wie man erkennt, handelt es sich bei dieser Verbindung um einen ungewöhnlichen Nickel(I)-Komplex mit einem Acetylacetonat- und einem d^tbpf -Liganden. Das Nickelzentrum wird verzerrt tetraedrisch von zwei Sauerstoffatomen und zwei Phosphoratomen umgeben. Während bei einer idealen tetraedrischen Koordinationsgeometrie die Ebenen P1NiP2 und O1NiO2 senkrecht aufeinander stehen sollten, schließen sie in (**21**) lediglich einen Winkel von $56,4^\circ$ ein. Der Ligand d^tbpf nimmt auch hier eine synclinal gestaffelte Konformation ($\tau = 32,4^\circ$) ein und der eingeschlossene Winkel am Nickel beträgt $109,5^\circ$.

Das Vorliegen einer Ni(I)-Verbindung kann durch ein EPR-Experiment, bei dem ein Signal bei $g = 2,2002$ beobachtet wird, bestätigt werden. Die Bildung von (**21**) zeigt, dass 1,1'-Diphosphinoferrocene in der Lage sind, Verbindungen in ungewöhnlichen Oxidationsstufen zu stabilisieren. Diese Fähigkeit macht 1,1'-Diphosphinoferrocenliganden auch für weitere Untersuchungen am Nickel interessant.

2.1.5.3. 1,1-Bisdiphenylphosphinomethan als Ligand in nickelacyclischen Carboxylaten des Typs 1 und ihre Modellfunktion für Intermediate der katalytischen Synthese von Acrylsäure aus Ethen und CO₂

Ein weiterer Ligand, der eine β -Hydrideliminierung in Nickelalactonen des Typs 1 ermöglicht, ist 1,1-Diphenylphosphinomethan (dppm). Aus in der Arbeitsgruppe *Walther* durchgeführten Untersuchungen ^[112] ist bekannt, dass die Umsetzung von (1a) mit dppm in DMF bzw. DMSO zu der tiefgrünen Verbindung $[(\eta^1\text{-dppm})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_3\text{COO})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})$ (22) führt, wenn das Lösungsmittel in der Wärme (60 °C) destillativ bei 1 mbar abgetrennt wird (Schema 54).



Schema 54. Bildung einer dinuklearen, acrylatverbrückten Nickel(I)-Verbindung.

Diese Verbindung enthält einen verbrückenden Acrylatliganden, der aus dem eingesetzten Nickelalacton höchstwahrscheinlich durch β -Hydrideliminierung entstanden ist. Auch wenn die Reaktion letztendlich nicht zur Freisetzung von Acrylsäure im Sinne der in Schema 52 formulierten Acrylsäuresynthese aus Ethen und CO₂ führt, ist es von entscheidender Bedeutung zu verstehen, was den intermediär gebildeten Nickelacyclus zur β -Hydrideliminierung befähigt.

Dazu erschien es sinnvoll, zunächst den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktion zu klären.

Dabei sollte auch ein Einfluss eventuell in diesen Lösungsmitteln enthaltener Wasser- bzw. Dimethylaminspuren (DMF) überprüft werden. Eine Hypothese ist, dass Wasser bzw. Dimethylamin katalytisch die Ni-O-Bindung und damit den starren Fünfring des Nickelalactons öffnet und somit die β -Hydrideliminierung erleichtern könnte. Da aber ein hochsiedendes Lösungsmittel zur Abtrennung des freiwerdenden tmeda benötigt wird, um so das in Lösung bestehende Gleichgewicht zugunsten der Produkte zu verschieben, scheiden niedrigsiedende, besser zu trocknende Lösungsmittel wie THF an dieser Stelle aus. Das kann jedoch umgangen werden, wenn das postulierte dppm-stabilisierte Nickelalacton auf einem anderen Syntheseweg erzeugt wird. Hier bietet sich die Synthese ausgehend von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ und Bernsteinsäureanhydrid an.

Um dem in **(22)** gefundenen Nickel-Ligandverhältnis Rechnung zu tragen, wurden pro Nickel zwei Liganden (dppm) eingesetzt, ansonsten aber das zur Synthese der oligomeren Nickelacyclen (**1j-o**) verwendete Protokoll beibehalten (siehe dazu Kapitel 2.1.2.3). Nachdem das Lösungsmittel (THF) von der Reaktionsmischung abdestilliert wurde, wurde der Rückstand mit Ether versetzt. Dabei wurde ein gelber Feststoff abgeschieden, der von der gelbgrünen Mutterlauge durch Filtration isoliert wurde. Sein ^1H -NMR-Spektrum zeigte aber, dass es sich nicht um einen Nickelacyclus oder **(22)** handelt: Es wurden lediglich Resonanzen beobachtet, die dem Liganden dppm zuzuordnen sind. Dem ^{31}P -NMR-Spektrum, das nur ein einziges Singulett bei 6,3 ppm zeigt, ist zu entnehmen, dass der Ligand symmetrisch an ein Nickelzentrum koordiniert sein muss. Daher sollte es sich bei der isolierten Verbindung um $[(\text{dppm})_2\text{Ni}]$ (**23**) ^[151] handeln. Da sich durch Kristallisation aus THF bei -20°C geeignete Einkristalle gewinnen ließen, konnte dies auch durch eine Röntgenstrukturanalyse belegt werden (Abb. 53).

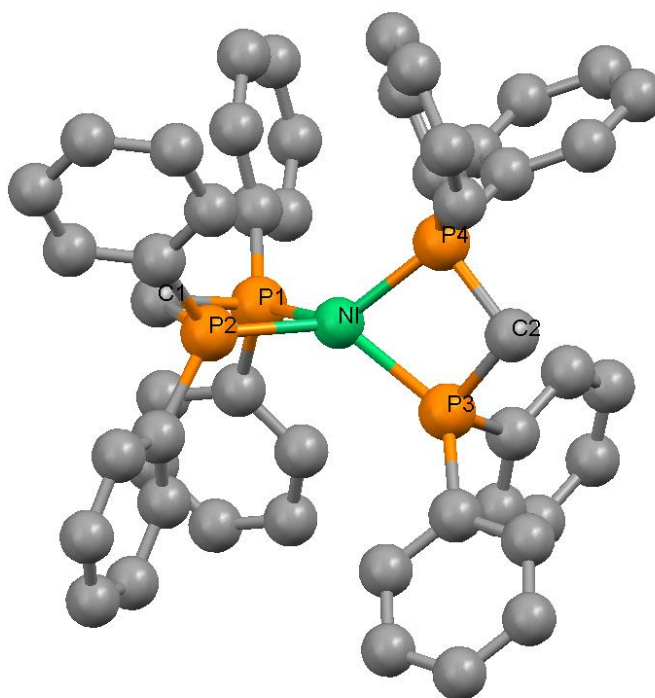


Abb. 53. Molekülstruktur von $[(\text{dppm})_2\text{Ni}]$ (**23**) (ohne H-Atome und cokrystallisiertes THF) Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ni-P1 2,1904(7), Ni-P2 2,1771(6), Ni-P3 2,1889(7), Ni-P4 2,1706(7), P1-Ni-P2 77,70(2), P1-Ni-P3 125,19(2), P1-Ni-P4 128,54(3), P2-Ni-P3 130,17(3), P2-Ni-P4 126,65(3), P3-Ni-P4 76,77(2).

Wie Abbildung 53 ausweist, ist das Nickelatom verzerrt tetraedrisch von den vier Phosphoratomen der beiden dppm-Moleküle umgeben. Die Verzerrung wird durch die vorgegebene Ligandgeometrie verursacht, die nur stark vom idealen Tetraederwinkel

abweichende Bisswinkel von $77,7^\circ$ (P1-Ni-P2) und $76,8^\circ$ (P3-Ni-P4) zulässt. Durch die Ausbildung eines gespannten Vierrings (NiP1C1P2) (bzw. (NiP3C2P4)) zeigen auch die anderen beteiligten, sp^3 -hybridisierten Atome deutlich verkleinerte Bindungswinkel im Ring (z. B. Ni-P1-C1 $92,9^\circ$; P1-C1-P2 $95,1^\circ$, C1-P2-Ni $93,2^\circ$). Die Atomabstände in **(23)** bewegen sich im normalen Bereich für solche Verbindungen.

Neben der Nickel(0)-Verbindung **(23)** konnte aus der Mutterlauge eine zweite Verbindung isoliert werden, die sich im Verlauf mehrerer Tage bei 5°C in Form tiefgrüner Drusen aus der Lösung abschied. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum (Abb. 54) belegte eindeutig, dass es sich um **(22)** handelt.

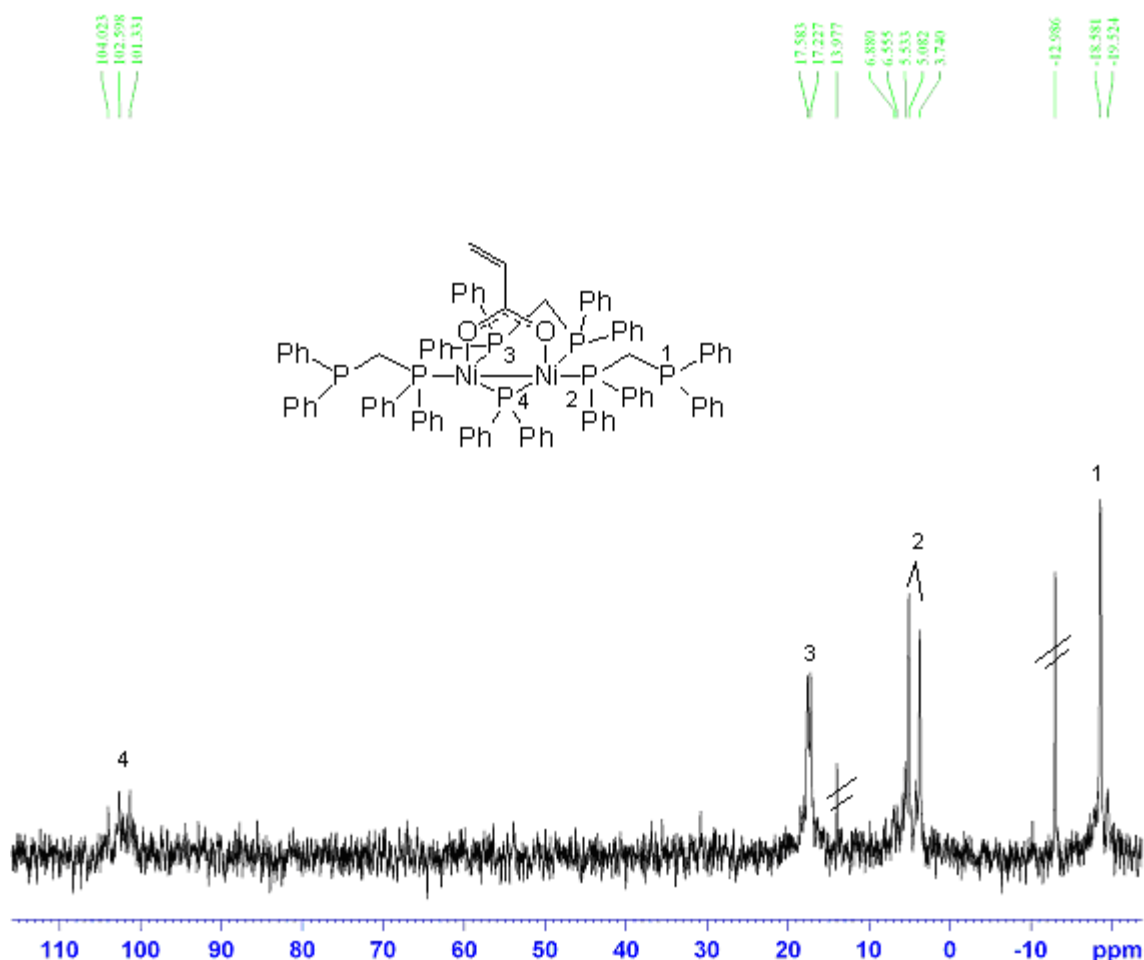


Abb. 54. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **(22)**.

Somit konnte gezeigt werden, dass die Bildung dieser Verbindung nicht an die Verwendung von DMF bzw. DMSO geknüpft ist. Die erfolgreiche Verwendung von frisch destilliertem ketyltrockenem THF und ebenso getrocknetem Diethylether demonstriert auch, dass Wasser oder Aminsuren bei der Bildung von $[(\eta^1\text{-dppm})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_3\text{COO})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})$ **(22)** höchstwahrscheinlich keine Rolle spielen.

Um die Bildung von **(22)** besser zu verstehen, wäre die Isolierung des postulierten dppm-stabilisierten nickelacyclischen Intermediats wünschenswert. Die Untersuchung dieser Verbindung könnte möglicherweise auch erklären, warum hier unter vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen eine β -Hydrideliminierung abläuft.

Versuche, ein Nickelalacton des Typs **1** durch Umsetzung von **(1a)** oder **(1c)** mit dppm (Verhältnis 1:2) zu isolieren, scheiterten aber. Zwar ermöglicht die Verwendung des pyridinstabilisierten Komplexes **(1c)** die Durchführung der Ligandaustauschreaktion unter milden Bedingungen, aber auch hier vereitelt die Weiterreaktion zu **(22)** und anderen nicht identifizierten Produkten die Isolierung eines definierten Produktes. Die gleichen Probleme traten auch bei Umsetzung äquimolaren Mengen von **(1c)** und dppm auf.

Um nachzuweisen, dass die Bildung von **(22)** über eine β -Hydrideliminierung aus den Nickelacyclus verläuft, wurde auch $[(\text{tmeda})\text{Ni}(\text{C}_2\text{D}_4\text{COO})]$ **(d⁴)-(1a)** mit dppm in DMF umgesetzt. Dabei war ein direkter Isotopeneffekt zu beobachten, der sich in einer deutlich reduzierten Bildungsgeschwindigkeit von **(d³)-(22)** niederschlug^[112].

Da der Ligandaustausch mit dppm ausgehend von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ **(1c)** unter deutlich milderer Bedingungen abläuft, könnte die Verwendung einer analogen deuterierten Verbindung $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{D}_4\text{COO})]$ **(d⁴)-(1c)** die Isolierung eines dppm-stabilisierten nickelacyclischen Carboxylates des Typs **1** ermöglichen. Die Komplexverbindung **(d⁴)-(1c)** wurde in Analogie zur Synthese von **(1c)**^[107] durch Ligandaustausch ausgehend von **(d⁴)-(1a)** dargestellt. Erste Umsetzungen mit dppm zeigen, dass sich die resultierenden orangegelben Reaktionslösungen erst im Verlauf mehrerer Wochen grün verfärben, was auf beginnende Folgereaktionen hindeutet, sofern sie nicht über Raumtemperatur gehandhabt und bei -20 °C gelagert werden. Somit ist es mit diesem System möglich, die Bedingungen für Synthese und Isolierung eines dppm-stabilisierten Nickelalactons zu optimieren.

Ein festes Rohprodukt lässt sich isolieren, wenn **(d⁴)-(1c)** und dppm in äquimolaren Mengen in THF umgesetzt werden, die entstehende klare gelbe Reaktionslösung zu Trockne eingengt und das entstehende orangefarbene Öl in Diethylether aufgenommen wird. Auf diese Weise wird ein gelbes Pulver isoliert. Es zeigt sich jedoch, dass dieses Pulver keine einheitliche Substanz ist. Das ³¹P-NMR-Spektrum dieses Pulvers weist neben einer sehr breiten Resonanz bei -19,5 ppm für nicht koordiniertes dppm noch ein breites, teilweise zerkoppeltes Signal von 26-31 ppm auf, welches Phosphoratomen zuzuordnen ist, die ans Nickel koordiniert sind. Die Linienbreite deutet an, dass sich in Lösung ein ständiger Austausch zwischen koordinierten und unkoordinierten Phosphoratomen vollzieht. Komplettiert wird das Spektrum durch zwei Paare von Dubletts bei -24,0 und 26,4 ppm bzw. 22,9 und 34,0 ppm auf,

die im ersten Fall einem dppm, das nur über ein P-Atom ans Nickel koordiniert ist und im zweiten einem mit beiden P-Atomen unsymmetrisch koordinierten Liganden zuzuordnen sind. Bei verschiedenen Chargen des Rohproduktes werden die gerade beschriebenen Resonanzen in unterschiedlichen relativen Intensitäten zueinander beobachtet. Wahrscheinlich liegen in Lösung mehrere metallhaltige Spezies vor, die in einem dynamischen Gleichgewicht miteinander stehen. Darauf deuten auch die Ergebnisse der Umkristallisationsversuche hin. Diese liefern bei unterschiedlichen Chargen des Rohproduktes, die unter gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt wurden, oftmals unterschiedliche Ergebnisse. Wahrscheinlich haben schon minimale Veränderungen im Verhältnis Ligand zu Nickel gravierenden Einfluss auf die in Lösung bestehenden Gleichgewichte und damit auf die Kristallisation einzelner Spezies.

Aus Toluol lassen sich in einigen Fällen feine gelbe Nadeln isolieren, die aber nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Dasselbe gilt auch für die hauchdünnen, quadratischen, gelben Plättchen, die bei einigen Umkristallisationsversuchen aus THF erhalten werden. Auch NMR-Untersuchungen bringen hier keine Klarheit über die Identität dieser Verbindungen, weil durch die Deuterierung Signallagen eventuell vorliegender Nickelacyclen im ^1H -NMR-Spektrum „gelöscht“ wurden bzw. die Resonanzen der entsprechenden Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum durch das Deuterium aufspalten und somit im Rauschen verschwinden, da oft nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung stehen.

Ein Infrarotspektrum des Rohproduktes (Verreibung in Nujol) belegt aber, dass in dem Produktgemisch höchstwahrscheinlich nickelacyclische Carboxylate enthalten sind. Es wurden zwei starke Resonanzen vergleichbarer Intensität bei 1628 und 1561 cm^{-1} beobachtet, die zwei unterschiedlichen Carboxylatfunktionen von Nickelacyclen zuzuordnen sind. Während die $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1628\text{ cm}^{-1}$ der mononuklearer Nickelacyclen bzw. über den endocyclischen Sauerstoff verknüpfter Oligomeren entspricht, ist die $\nu(\text{C}=\text{O}) = 1561\text{ cm}^{-1}$ der Carboxylatfunktion eines über den exocyclischen Sauerstoff verknüpften Oligomers zuzuschreiben.

Aus dem Rohprodukt scheidet sich außerdem bei vielen Umkristallisationsversuchen, meist nach Einengen des ursprünglichen Lösungsmittels und Übersichten mit Diethylether, der Ligand dppm in größeren Mengen ab. Das deutet darauf hin, dass das Ligand/Ni-Verhältnis in den gebildeten Produkten nicht der eingesetzten Stöchiometrie (äquimolare Mengen **(d⁴)-(1c)** und dppm) entspricht. In einem Fall kristallisiert nach Übersichten mit Ether und längerem Liegen (mehrere Wochen) bei -20 °C neben dppm auch eine orangerote Verbindung (**24**), deren Festkörperstruktur durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte.

Abbildung 55 zeigt die Molekülstruktur, die ausweist, dass der Nickel(0)-Komplex $[(\eta^1\text{-dppm})_2(\eta^2\text{-dppm})\text{Ni}]$ (**24**) vorliegt.

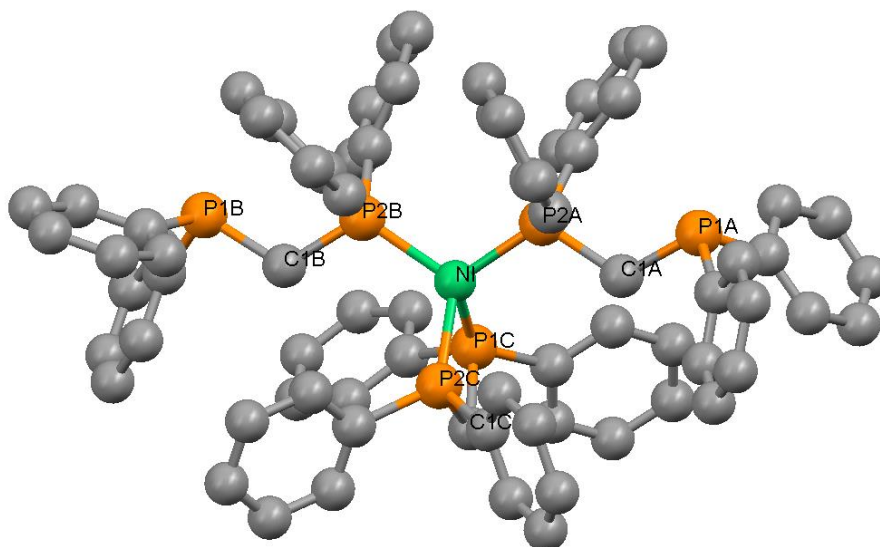


Abb. 55. Molekülstruktur von $[(\eta^1\text{-dppm})_2(\eta^2\text{-dppm})\text{Ni}]$ (**24**) (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni-P2A 2,1627(6), Ni-P2B 2,1681(6), Ni-P1C 2,1950(6), Ni-P2C 2,1814(6), P2A-Ni-P2B 112,34(2), P2A-Ni-P1C 117,75(2), P2A-Ni-P2C 117,07(2), P2B-Ni-P1C 112,23(2), P2B-Ni-P2C 115,86(2), P1C-Ni-P2C 77,43(2), P1C-C1C-P2C 95,22(11), P1A-C1A-P2A 118,33(12), P1B-C1B-P2B 118,43(12).

Wie im Nickel(0)-Komplex (**23**) ist das Nickelatom auch in (**24**) verzerrt tetraedrisch von vier Phosphoratomen der dppm-Liganden umgeben. Während in (**23**) beide dppm-Moleküle aber als Chelatliganden fungierten, wird in (**24**) einer dieser gespannten Vierringe zugunsten der einzähnigen Koordination von zwei dppm-Liganden geöffnet. Dadurch wird auch die Verzerrung der idealen tetraedrischen Koordinationssphäre des Nickels abgemildert. Die Atomabstände der Phosphoratome zum Nickel sind bei dem chelatisierenden dppm deutlich länger (Ni-P1C 2,1950 Å, Ni-P2C 2,1814 Å) als bei den einzähnig koordinierten Liganden (Ni-P2A 2,1627 Å, Ni-P2B 2,1681 Å).

Verbindung (**24**) zeigt, dass die Koordination von dppm als Chelatligand unter Ausbildung eines Chelatvierrings möglich ist, aber im Vergleich zu Fünfringchelatbildnern leicht zugunsten einer einzähnigen Koordination aufgegeben wird. Diese labile Chelatkoordination könnte ein Grund für erhöhte Reaktivität dppm-stabilsierter Nickelacyclen sein, da sie die schnelle Ausbildung freier Koordinationsstellen bzw. einen schnellen Wechsel der

Koordinationszahl am Nickel ermöglicht. Die Bildung von Verbindung **(24)** macht aber auch deutlich, dass durch die Verwendung des deuterierten Nickelalactons **(d⁴)-(1c)** Folgereaktionen zwar erheblich verlangsamt, aber nicht gestoppt werden.

Ein anderes Produkt einer Folgereaktion wird in einem Fall bei einer Umkristallisation des Rohproduktes aus THF gefunden. Nachdem sich zuerst, wie oben beschrieben, gelbe quadratische Plättchen aus der Lösung abscheiden, die durch Abdekantieren abgetrennt werden, kristallisiert eine zweite Verbindung. Diese Substanz wird auch in Form gelber Plättchen erhalten, deren Grundfläche aber die Form eines Parallelogramms hat. Diese Kristalle erweisen sich als geeignet für eine Röntgenstrukturanalyse. In Abbildung 56 ist das ermittelte Strukturmodell zu sehen.

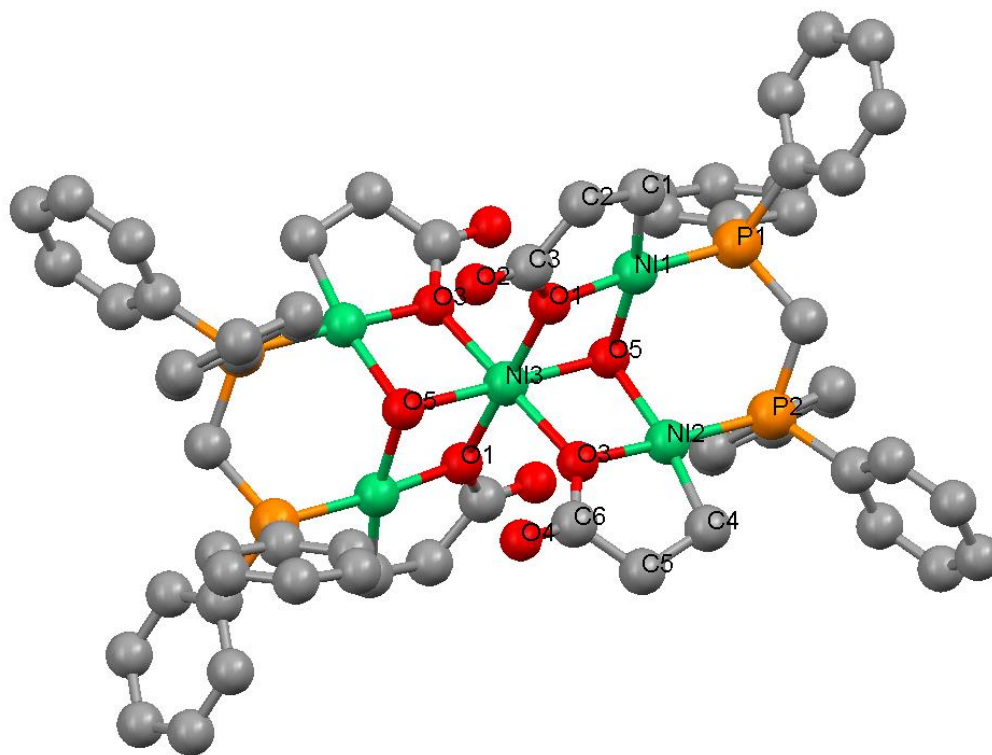


Abb. 56. Molekülstruktur von $[\{(\mu\text{-dppm})(\text{Ni}(\text{C}_2\text{D}_4\text{COO}))_2\}_2\text{Ni}(\text{OH})_2]$ (**25**) (ohne H-Atome und kokristallisiertes THF). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Ni1-P1 2,1248(11), Ni1-C1 1,919(4), Ni1-O1 1,877(3), Ni1-O5 1,967(3), Ni2-P2 2,1251(11), Ni2-C4 1,919(4), Ni2-O3 1,883(3), Ni2-O5 1,968(3), Ni3-O1 2,043(3), Ni3-O3 2,056, Ni3-O5 2,085(3), C1-C2 1,525(6), C2-C3 1,504(6), C3-O1 1,314(5), C3-O2 1,207(5), C4-C5 1,514(6), C5-C6 1,495(7), C6-O3 1,318(5), C6-O4 1,211(6), P1-Ni1-O5 97,31(8), P1-Ni1-C1 93,97(14), O1-Ni1-O5 82,26(11), C1-Ni1-O1 86,60(16), P2-Ni2-O5 98,36(8), P2-Ni2-C4 92,45(13), O3-Ni2-O5 82,39(12), C4-Ni2-O3 86,74(16), O1-Ni3-O3 90,69(11), O1-Ni3-O5 75,57(10), O1-

Ni3-O3# 89,31(11), O1-Ni3-O5# 104,43(10), O3-Ni3-O5 75,54(10), O3-Ni3-O5# 104,46(10). Symmetrioperationen für äquivalente Atome: # -x+2, -y+1, -z+1.

Bei der isolierten Verbindung handelt es sich um den Nickelfünfkernkomplex $[\{(\mu\text{-dppm})(\text{Ni}(\text{C}_2\text{D}_4\text{COO}))_2\}_2\text{Ni}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{THF}$ (**25**). In dieser Verbindung sind vier der fünf Nickelatome in nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** eingebunden. Jedes dieser vier Nickelzentren befindet sich in einer quadratisch planaren Koordinationssphäre. Neben der cyclischen Propionateinheit ist in trans-Position zum endocyclischen Sauerstoff der Carboxylatfunktion ein Phosphoratom eines dppm-Liganden in das Nickel gebunden. Dieses dppm fungiert als Brückenligand und verbindet je zwei Nickelalactone miteinander. Die Atomabstände in den Nickelalactonen zeigen für diese Verbindungen typische Werte. Der vierte Donor in allen vier Nickelacyclen ist ein Sauerstoffatom eines $\text{Ni}(\text{OH})_2$, dass wieder je zwei Nickelacyclen miteinander verbrückt. Das Nickelatom des $\text{Ni}(\text{OH})_2$ -Fragmentes ist verzerrt oktaedrisch von den beiden Hydroxidationen (O5, O5A) und den endocyclischen Sauerstoffatomen (O1, O1A, O3, O3A) der Carboxylatfunktionen der vier Nickelalactone umgeben. Die Ni-O-Abstände variieren dabei von 2,043 bis 2,085 Å. Die Sauerstoffatome O1, O3, O1A, O3A und das Nickelatom Ni3 bilden eine Ebene. Die Winkel, die benachbarte Sauerstoffatome in dieser Ebene am Nickel einschließen, liegen nahe an den für einen Oktaeder idealen Werten (O1-Ni3-O3 90,69 Å, O1-Ni3-O3A 89,31 Å). Die Achse O5-Ni3-O5A steht nicht senkrecht auf der Ebene O1O3Ni3, wie die Winkel O5-Ni-O1 (75,57 °) und O5-Ni3-O3 (75,54 °) zeigen.

Die Verbindung (**25**) ist somit, vereinfacht dargestellt, das erste, mit einem anorganischen Liganden (hier $\text{Ni}(\text{OH})_2$) stabilisierte nickelacyclische Carboxylat. Wie (**25**) gebildet wird, ist aber unklar. Mit Blick auf die Molekülstruktur kann allerdings die Beteiligung von Wasserspuren aber auch von Sauerstoff bei der Bildung von (**25**) nicht ausgeschlossen werden. Eine Reproduktion der Synthese steht noch aus; ein gezielter Zusatz von Sauerstoff oder Wasser brachte bisher keinen Erfolg. Dennoch belegt (**25**), dass der erste Schritt der Bildung von $[(\eta^1\text{-dppm})\text{Ni}]_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_3\text{COO})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})$ (**22**) ein Ligandaustausch unter Ausbildung eines dppm-stabilisierten Nickelalactons ist. Zur Klärung der Struktur dieser primären Ligandaustauschproduktes sind jedoch noch weitere Untersuchungen notwendig, da es sich bei (**25**) bereits um ein Folgeprodukt dieser Spezies handelt.

Wie oben erwähnt, scheint die zur Synthese dppm-stabilsierter Nickelacyclen eingesetzte Stöchiometrie (äquimolare Mengen von (**d**⁴)-(**1c**) und dppm) nicht der Stöchiometrie von dppm und Nickel in den gebildeten Produkten zu entsprechen. Mit Blick auf die oligomeren

nickelacyclischen Carboxylate des Typs **1** (Kapitel 2.1.2.), wo nur *ein* einzähniger Phosphanligand pro Nickelacyclus benötigt wird, wurden nun weitere Umsetzungen im molaren Verhältnis von 1 : 2 (dppm/(**d**⁴)-(**1c**)) durchgeführt.

Bei der Umsetzung der beiden Ausgangsstoffe in THF löst sich die grüne Verbindung (**d**⁴)-(**1c**) nach Zugabe von dppm rasch auf, und es bildet sich eine nahezu klare, orangebraune Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit ein blassgelber Feststoff abscheidet. Wird die Reaktionsmischung nach Bildung der orangebraunen Lösung nicht mehr gerührt, so kann dieser in Form gelber, quadratischer Plättchen isoliert werden. Leider sind die so erhaltenen Kristalle nicht für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet. Der erhaltene Feststoff erweist sich im Folgenden als schwerlöslich in DMF, THF und Toluol. Aus diesem Grund sind keine NMR-Spektren der Verbindung zugänglich. Ein Infrarotspektrum der Verbindung (Verreibung in Nujol) zeigt aber, dass es sich hier höchstwahrscheinlich um ein nickelacyclisches Carboxylat handelt. Es werden zwei Resonanzen für $\nu(\text{C}=\text{O})$ bei 1634 und 1549 cm^{-1} in vergleichbarer Intensität beobachtet, was auf zwei verschiedene Carboxylatfunktionen in dieser Verbindung hindeutet. Davon ist eine nur über das sp^3 -hybridisierte endocyclische Sauerstoffatom an Nickelatome gebunden ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1634 \text{ cm}^{-1}$), während bei der anderen auch das exocyclische Sauerstoffatom koordinativ beansprucht wird, wobei diese Resonanz bei einer ungewöhnlich niedrigen Wellenzahl ($\nu(\text{C}=\text{O}) = 1549 \text{ cm}^{-1}$) gefunden wird. Da unter den oben beschriebenen Bedingungen in einer schnellen Reaktion ein schwerlösliches Produkt entsteht, kann hier auch (**1c**) anstelle von (**d**⁴)-(**1c**) eingesetzt werden.

(**1c**) wird auch bei einer analogen Umsetzung (dppm/Nickelalacton 1:2) in DMF als Ausgangsstoff verwendet. Nach Zugabe von dppm färbt sich die ursprünglich grüne Lösung gelb. Bewahrt man die Reaktionsmischung bei -20 °C auf, werden jedoch nur Kristalle von nicht umgesetztem (**1c**) erhalten. Um nicht koordiniertes Pyridin aus dem Gleichgewicht zu entfernen, wurde deshalb ein Teil des Lösungsmittels im Vakuum bei Raumtemperatur abdestilliert. Kühlt man die Reaktionsmischung wieder auf -20 °C, so scheiden sich nun gelbe Nadeln (**1y**) ab. Diese wurden durch Filtration isoliert. Das ¹H-NMR-Spektrum (300K, d7-DMF) ist in Abbildung 57 gezeigt.

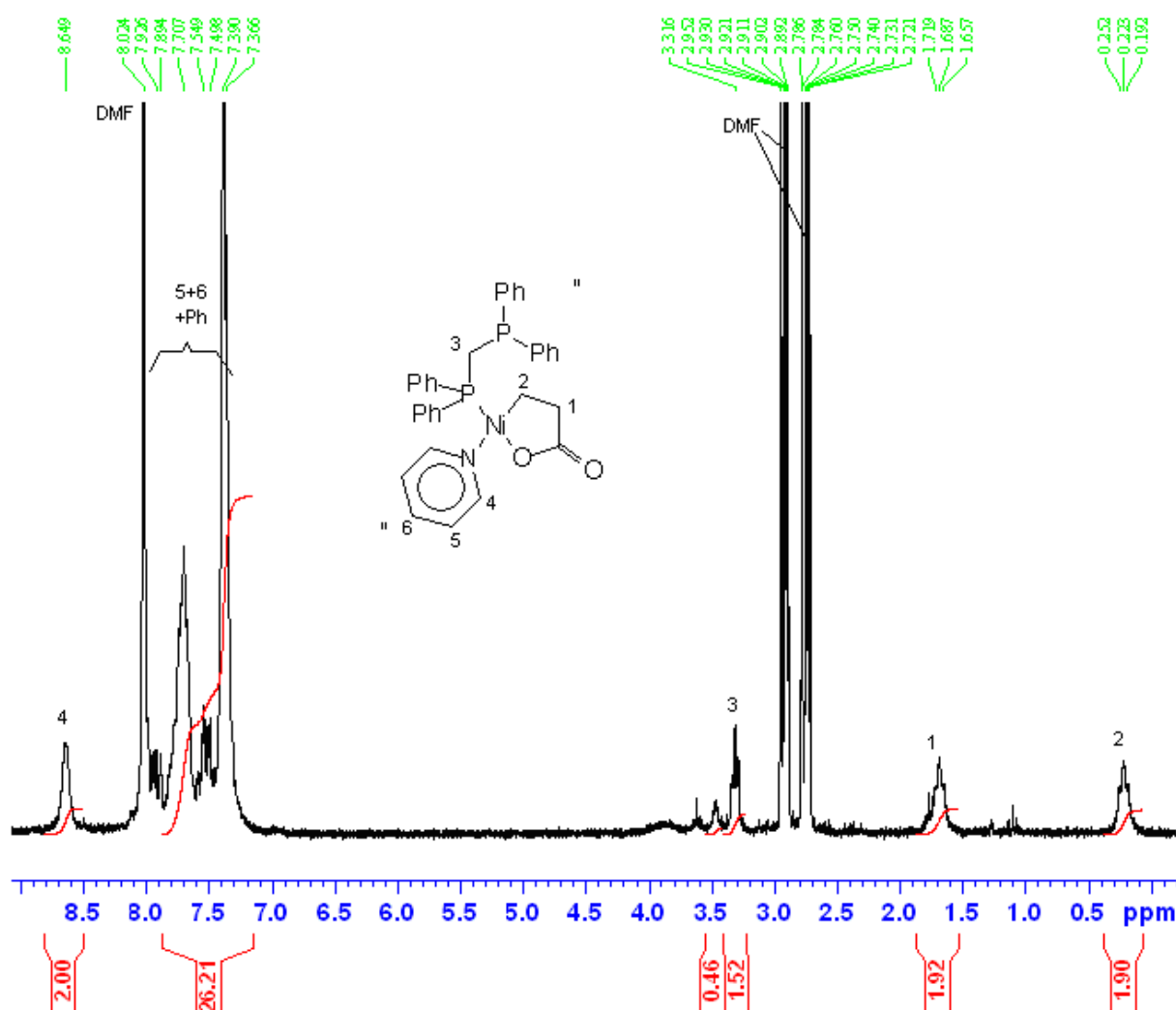


Abb. 57. ¹H-NMR-Spektrum von (1y) in d₇-DMF

Man erkennt, dass es sich bei dieser Verbindung eindeutig um ein nickelacyclisches Carboxylat handelt. Für die Resonanzen der beiden CH₂-Gruppen der Propionatuntereinheit werden typische Signallagen von 0,22 ppm (Ni-CH₂) und 1,69 ppm (CH₂-COO) gefunden. Überraschend ist allerdings, dass in (1y) nicht die eingesetzte Stöchiometrie zwischen Ni und Ligand wiedergefunden wird. Vielmehr ist der Verbindung nach dem ¹H-NMR-Spektrum eine Zusammensetzung von [(dppm)(py)Ni(C₂H₄COO)]_n·m DMF zuzuschreiben. Temperatur-abhängige ¹H-NMR- und ³¹P-NMR-Messungen zeigen, dass (1y) in Lösung nicht als einheitliche Substanz vorliegt, sondern dass ein Gleichgewicht zwischen mehreren Spezies besteht (Abb. 58).

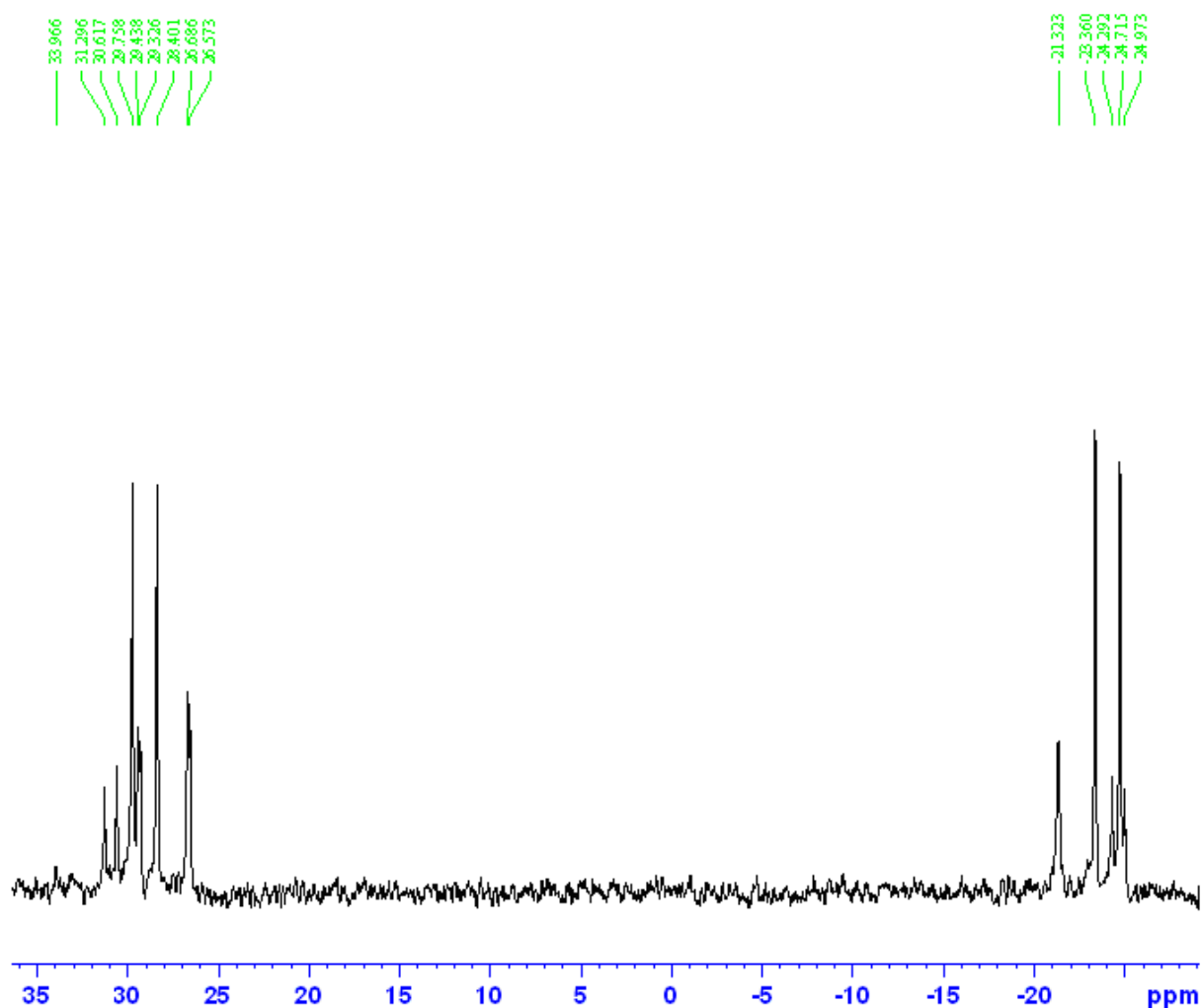


Abb. 58. $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von (**1y**) bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ in $\text{d}_7\text{-DMF}$

Aus dem ^{31}P -NMR-Spektrum bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann entnommen werden, dass der dppm-Ligand in zwei dieser Spezies als einzähnig koordinierter Ligand vorliegt. So werden für eine Spezies (Hauptprodukt) zwei Dubletts bei $-24,0\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-P}} = 110\text{ Hz}$) und $29,1\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-P}} = 110\text{ Hz}$) und für die andere bei $-24,6\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-P}} = 54,9\text{ Hz}$) und $31,0\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-P}} = 54,9\text{ Hz}$) beobachtet. Bei einer dritten Spezies, welcher die beiden Dubletts bei $26,6\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-P}} = 9,6\text{ Hz}$) und $29,4\text{ ppm}$ ($^2J_{\text{P-P}} = 9,6\text{ Hz}$) zuzuordnen sind könnte es sich um eine Verbindung handeln, in der dppm als Chelatligand unsymmetrisch mit beiden Phosphoratomen ans Nickel gebunden ist. Alternativ könnte es sich bei letztgenannter Spezies auch um einen Nickelkomplex handeln, in dem das Monophosphanoxid von dppm (welches in geringen Anteilen im eingesetzten dppm enthalten ist) als Ligand fungiert. Komplettiert wird das Spektrum durch ein Singulett bei $-21,3$, welches nicht koordiniertem dppm zuzuschreiben ist.

Die Elementaranalyse von **(1y)** legt nahe, dass die isolierten gelben Nadeln etwa der Zusammensetzung $[(\text{dppm})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]\cdot\text{DMF}$ entsprechen (ber.: C 64,79; H 5,74; N 4,20 %; gef.: C 63,40; H 5,59; N 3,90 %). Im Infrarotspektrum von **(1y)** werden zwei Resonanzen für Carbonylgruppierungen bei 1666 und 1621 cm^{-1} beobachtet, wobei erstere cokrystallisiertem DMF zuzuordnen ist.

Letztendlich lassen sich aus der Mutterlauge der Synthese von **(1y)** einige Nadeln isolieren, die einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich sind. Das Ergebnis dieser Messung (Abb. 59) bestätigt einige der oben getroffenen Aussagen.

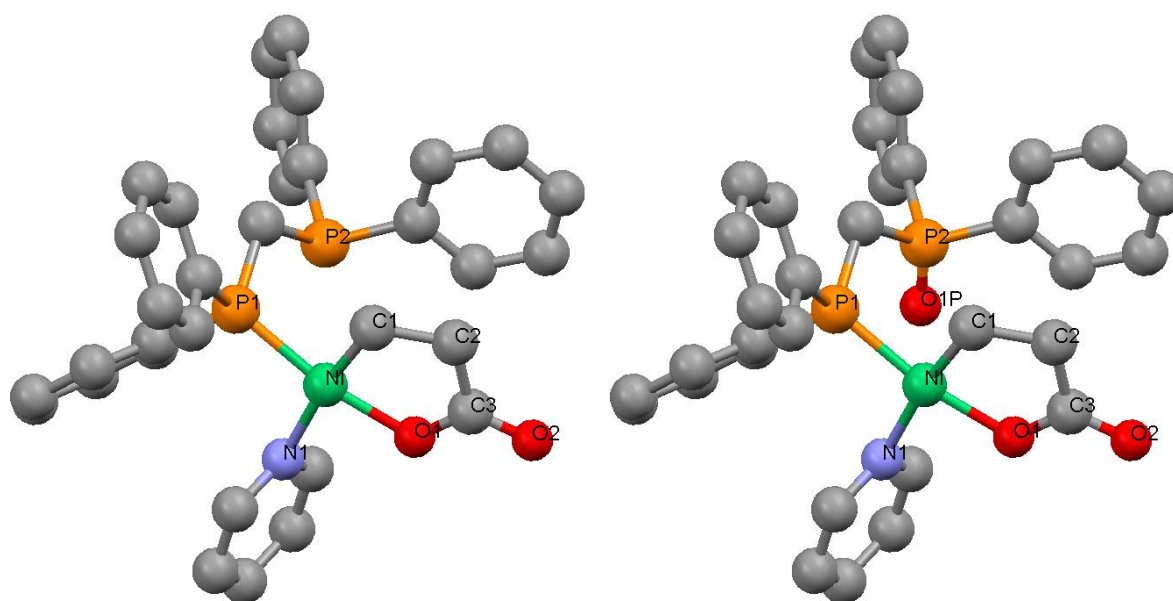
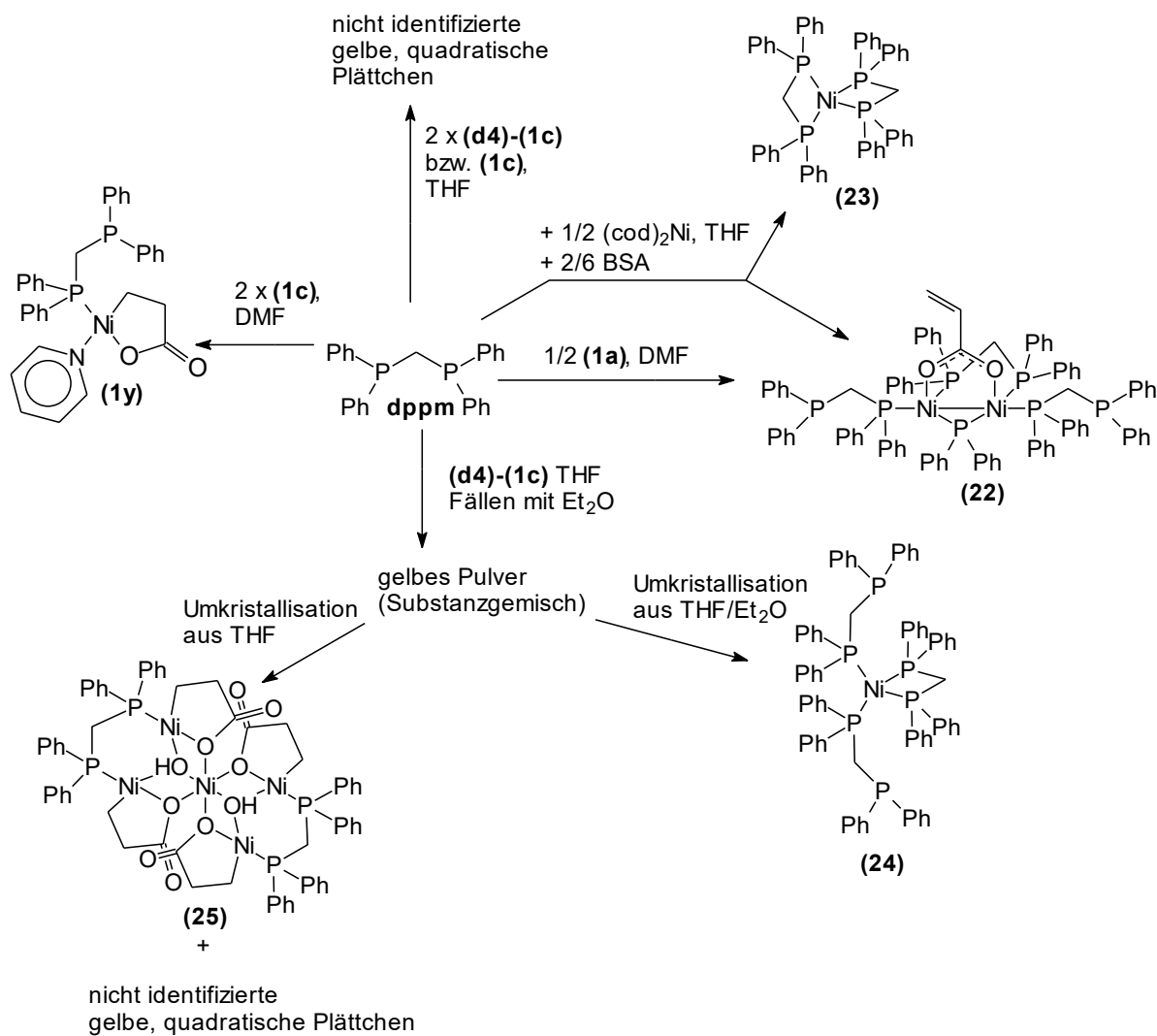


Abb. 59. Molekülstrukturen von $[(\text{dppm})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (links) und $[(\text{dppmO})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (rechts) (ohne H-Atome und cokrystallisiertes DMF).

Es zeigt sich, dass es sich bei dem vermessenen Kristall um ein Cokrystallisat zweier Verbindungen im Verhältnis von etwa 3 zu 1 handelt. Aus kristallographischer Sicht besetzen diese beiden Moleküle denselben Gitterplatz im Kristall, d. h. ihre Molekülstrukturen überlagern sich. Bei der im Kristall dominierenden Verbindung (etwa 75 %) handelt es sich um $[(\text{dppm})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (Abb. 59, links), während bei der anderen Substanz (etwa 25 %) wahrscheinlich anstelle von dppm dessen Monophosphanoxid dppmO (Abb. 59, rechts) koordiniert ist. Somit kann durch das Ergebnis dieser Kristallstrukturanalyse untermauert werden, dass der erste Schritt der Bildung von **(22)** eine Ligandaustauschreaktion ist und sich ein dppm-stabilisiertes Nickelalacton des Typs **1** bildet. Die Verbindung **(25)** legt nahe, dass ein sich anschließender Schritt die Bildung oligonuklearer Aggregate sein könnte, in denen

die nachfolgende, postulierte β -Hydrideliminierung möglicherweise im Zusammenspiel mehrerer Nickelzentren realisiert wird.

Die Resultate der experimentellen Untersuchungen sind noch einmal in folgendem Schema zusammengefasst.



Schema 55. Zusammenstellung ausgewählter Umsetzungen mit dppm.

2.1.6. Organische Synthesen mit nickelacyclischen Carboxylaten

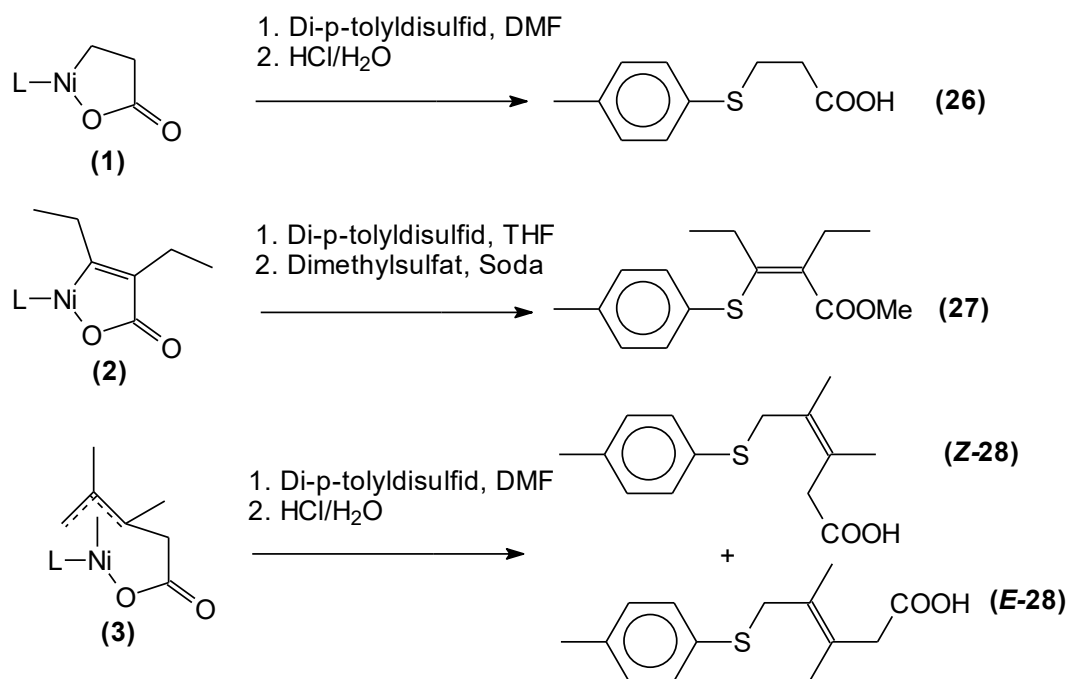
Nachdem in den vorangegangenen Kapiteln über die Synthese, Charakterisierung und Reaktivitäten von Nickelacyclen berichtet wurde, soll nun näher auf die Verwendung nickelacyclischer Carboxylate als Synthone in der organischen Synthese eingegangen werden, in der sich sich nickelacyclische Carboxylate als Ausgangsstoffe zur Synthese zahlreicher Carbonsäurederivate nutzen lassen. Das Grundprinzip vieler dieser Synthesen ist prinzipiell analog: Die Ni-C-Bindung wird mit unterschiedlichen ungesättigten Substraten umgesetzt, so dass Einschubprodukte entstehen, aus denen anschließend (meist durch saure Hydrolyse) die organischen Reaktionsprodukte freigesetzt werden. Als geeignet für diesen Reaktionstyp haben sich CO ^[69,72,77,79], CO₂ ^[77,79,102,103] und RNC ^[80,81], aber auch verschiedene Alkene ^[75,76] und Alkine ^[95] erwiesen. Außerdem wurde über Transmetallierungsreaktionen mit Zinkorganen berichtet ^[86,105]. Desweiteren können nickelacyclische Carboxylate auch mit Alkylhalogeniden ^[68,82,83,84,85,96] umgesetzt werden, wobei eine C-C-Bindungsknüpfung erfolgt.

Mit den eben erwähnten Reaktionen sollte aber das Potential nickelacyclischer Carboxylate als Synthone in der organischen Synthese noch lange nicht ausgeschöpft sein.

Im Folgenden soll nun über neue Anwendungen der nickelacyclischen Carboxylate **1-3** in der organischen Synthese berichtet werden.

2.1.6.1. Umsetzungen mit organischen Disulfiden

Für die Reaktion von nickelacyclischen Carboxylaten mit Alkylhalogeniden wird in der Literatur ein radikalischer Mechanismus favorisiert ^[83], wenngleich auch andere Mechanismen denkbar sind. Folgt man dieser Vorstellung, so sollten Substrate, welche leicht homolytisch spaltbare Bindungen enthalten, gut für die Umsetzung mit Nickelacyclen geeignet sein. Organische Disulfide mit ihrer leicht spaltbaren S-S-Bindungen könnten somit zur Synthese neuer Thioetherderivate genutzt werden (Schema 56). Eine weitere Triebkraft der Reaktion sollte dabei die Thiophilie des Nickels sein.



Schema 56. Synthese neuer Carbonsäurederivate mit Thioetherfunktionalitäten unter Verwendung nickelacyclischer Carboxylate.

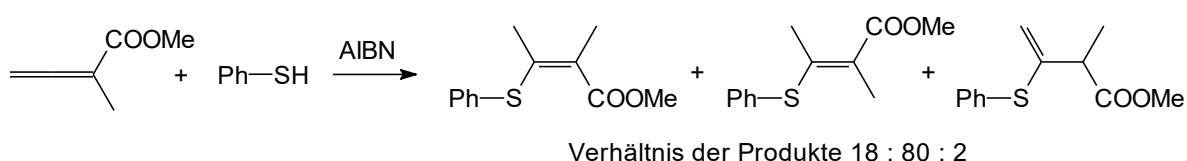
Als Modellsubstrat für die durchgeführten Untersuchungen wurde Di-*p*-tolyldisulfid gewählt. Setzt man dieses Substrat mit dem Pyridinkomplex **(1c)** in DMF bei Raumtemperatur um, so verfärbt sich die anfangs grüne Lösung langsam braun. Nach Rühren über Nacht wird das organische Produkt nach Abdestillieren des Solvents und saurer Hydrolyse isoliert. Man erhält das Zielprodukt 3-*p*-Tolylmercaptopropionsäure **(26)** ^[152], wenn auch in geringer Ausbeute (22 %). Die Identität von **(26)** kann durch Vergleich der Massen – und NMR-Spektren mit den Literaturangaben abgesichert werden. Die Ausbeute an **(26)** lässt sich auf 70 % erhöhen, wenn anstelle von **(1c)** das bipy-Derivat **(1b)** eingesetzt wird. Anhand dieser Reaktion lässt sich also gut der Einfluss des Neutralliganden auf die Reaktivität der nickelacyclischen Carboxylate zeigen, wobei in diesem Fall bipy der bessere Steuerligand ist. Der präparative Wert dieser neuen Reaktion unter C-S-Bindungsküpfung ausgehend von **(1b)** oder **(1c)** ist relativ gering, da einfachere rein organische Synthesewege zu 3-R-Mercaptopropionsäuren zur Verfügung stehen. Er steigt jedoch an, wenn analoge, höher substituierte Derivate verwendet werden. Auf diesem Weg wäre zum Beispiel die Synthese von substituierten Thiachroman-4-onen möglich ^[152].

Auch die Reaktion [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] **(2b)** führt zum erwarteten Produkt (siehe Schema 56). Um eine saure Aufarbeitung zu vermeiden, wurde das *in situ* generierte Ni-

carboxylat mittels Dimethylsulfat in den Methylester überführt und das Produktgemisch chromatographisch (Silicagel; Heptan/Essigester 10/1) getrennt.

Auf diesem Weg erhält man die bisher unbekannte Verbindung (*Z*)-2-Ethyl-3-(*p*-tolylmercapto)-pent-2-ensäuremethylester (**27**) in 53 % Ausbeute als nahezu farbloses Öl. Die Verbindung konnte anhand ihrer NMR-, Massen und IR-Spektren identifiziert werden.

Der hier vorgestellte metallorganische Syntheseweg bietet also ein einfaches Verfahren zur Herstellung von (**27**) und verwandten Verbindungen an - ausgehend von einem Alkin, CO₂ und einem organischem Disulfid. Eine alternative, in der Literatur beschriebene Synthesever variante zu einem ähnlichen Derivat ist in Schema 57 dargestellt ^[153].



Schema 57. Darstellung von thioethersubstituierten Carbonsäurederivaten.

Während bei dieser Reaktion überwiegend das (*E*)-Isomer entsteht, liefert die nickellassitierte Variante das (*Z*)-Isomer. Außerdem sollte es auf dem neuen Syntheseweg einfacher möglich sein, die Substituenten zu variieren.

Auch die Umsetzung von [(bipy)Ni(CH₂≡C(CH₃)≡C(CH₃)-CH₂COO)] (**3b**) mit Di-*p*-tolylidisulfid führt in etwa 60 % zu 3,4-Dimethyl-5-(*p*-tolylmercapto)-pent-3-ensäure (**28**). Allerdings fällt das Produkt als Gemisch des (*E*)- und (*Z*)-Isomeren an. Das Hauptisomere zeigt bei NMR-Messungen bei einem NOE-Experiment eine Kopplung zwischen den beiden Methylgruppen und kann deshalb als das *Z*-Isomere identifiziert werden (Verhältnis *E/Z*: ca. 1/3,5).

Das Isomerengemisch wurde zur weiteren Charakterisierung mittels Diazomethan in die Methylester überführt, und es wurden GC-MS und GC-IR-Messungen durchgeführt. Anhand dieser Untersuchungen konnte die Identität der Produkte abgesichert werden.

Die Darstellung von thioethersubstituierten 3-Pentensäuren durch Umsetzung von Verbindungen des Typs **3** mit organischen Disulfiden bietet eine interessante Alternative zu klassisch organischen Synthesestrategien ^[154,155].

Somit führt die Umsetzung mit organischen Disulfiden für alle drei Typen von nickelacyclischen Carboxylaten unter C-S-Bindungsknüpfung zu zum Teil noch nicht beschriebenen Carbonsäurederivaten. Ob die hier dargestellten Reaktionen auf weitere

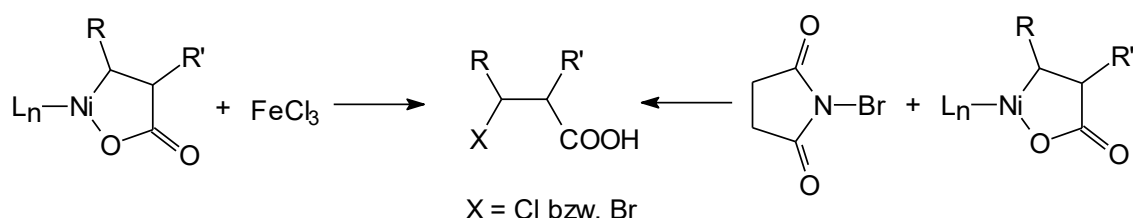
organische Disulfide übertragbar sind und wo die Grenzen der Variierbarkeit der eingesetzten Nickelacylen liegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

In welchem Umfang auch andere Verbindungen des Typs R_nX-XR_n ($X = O, N, P$) ähnliche Reaktionen ermöglichen, kann nicht vorhergesagt werden. Erste, orientierende Versuche mit H_2N-NH_2 liefern nicht die erwarteten Aminosäurederivate.

2.1.6.2. Umsetzungen von Typ2-Nickelacyclen mit N-Bromsuccinimid (NBS)

Um nickelacyclische Carboxylate in der organischen Synthese zu nutzen, kann neben ihrer direkten Verwendung als Synthon (z. B. in C-C-Knüpfungsreaktionen) auch ein anderer Weg beschritten werden. In diesem Fall nutzt man das Nickelalacton zur Generierung von Carbonsäurederivaten mit weiteren reaktiven Gruppen, welche später in vielfältiger Weise funktionalisiert werden können.

So können Nickelacyclen etwa zur Generierung halogensubstituierter β - bzw. δ -Carbonsäuren genutzt werden. Die Einführung des Halogensubstituenten kann dabei durch Umsetzung mit Eisen(III)halogeniden erfolgen (Schema 58) ^[156]. In der Literatur wird auch die Umsetzung eines, vom Typ **1** abgeleiteten nickelacyclischen Carboxylat mit N-Bromsuccinimid (NBS) beschrieben. Als Produkt wurde ein bromosubstituiertes Carbonsäurederivat erhalten (Schema 58) ^[87].



Schema 58. Nutzung von Nickelacyclen zur Darstellung halogenierter Carbonsäurederivate.

Es ist anzunehmen, auch die Umsetzung von Verbindungen vom Typ **2** mit NBS das entsprechende Bromderivat liefern, wenn NBS in äquimolarer Menge oder im Überschuss eingesetzt wird.

Setzt man jedoch die Verbindung $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COO})]$ (**2b**) mit NBS in der Stöchiometrie 2:1 um, kann nach Hydrolyse ein Produkt (**29**) in 90% Ausbeute isoliert werden, in dem kein Brom enthalten ist. Im Massenspektrum der Substanz ist der Peak höchster Massenzahl bei $m/z = 255$ zu finden, bei dem es sich um den $M+1$ -Peak der Verbindung handelt. Das entspricht in etwa dem „Dimeren“ $([-\text{C}(\text{Et})=\text{C}(\text{Et})-\text{COOH}]_2)$ des aus 3-Hexin und CO_2 aufgebauten, organischen Teils des Ausgangsstoffs, genauer gesagt einer

Summenformel von $C_{14}H_{22}O_4$. Durch Veresterung mit Diazomethan kann gezeigt werden, dass das isolierte Produkt nur *eine* Säurefunktion hat, da nur der Monomethylester mit $m/z = 268$ detektiert wird. GC-MS- und GC-IR-Messungen und auch die NMR-Spektren des Rohproduktes zeigen, dass es das Produkt nicht als einheitliche Substanz vorliegt, sondern wahrscheinlich als Gemisch von Diastereomeren. Dabei liegen die beiden Enantiomerenpaare im Verhältnis von etwa 2:1 vor. Die GC-IR-Messungen zeigen darüber hinaus, dass der Monomethylester von **(29)** zwei verschiedene Carbonylvalenzschwingungen $\nu(C=O) = 1782, 1746\text{ cm}^{-1}$ (anderes Enantiomerenpaar $\nu(C=O) = 1782, 1745\text{ cm}^{-1}$) aufweist, die zwei verschiedenen Estergruppen zugeordnet werden können.

Die endgültige Klärung der Struktur der Verbindung **(29)** bringt die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die durch langsames Abdampfen einer Lösung von **(29)** in THF/Heptan gewonnen werden. In Abbildung 60 ist die Molekülstruktur eines Diastereomeren gezeigt.

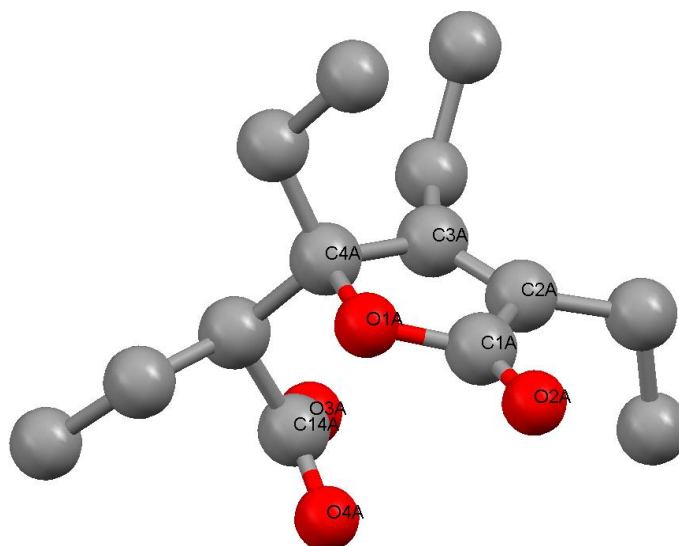
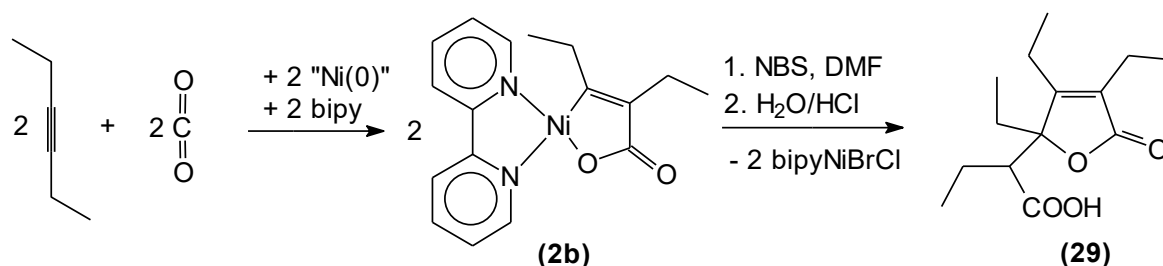


Abb. 60. Molekülstruktur von 2-(2,3,4-Triethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)buttersäure **(29)** (ohne H-Atome; nur ein Diastereomeres gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1A-C1A 1,363(2), O1A-C4A 1,4507(18), O2A-C1A 1,207(2), C1A-C2A 1,475(2), C2A-C3A, 1,337(2), C3A-C4A, 1,512(2), O1-C1A-C2A 108,97(13), C1A-C2A-C3A 108,11(15), C2A-C3A-C4 109,41(14), C3A-C4A-O1A 103,93(12), C1A-O1A-C4A 109,49(13).

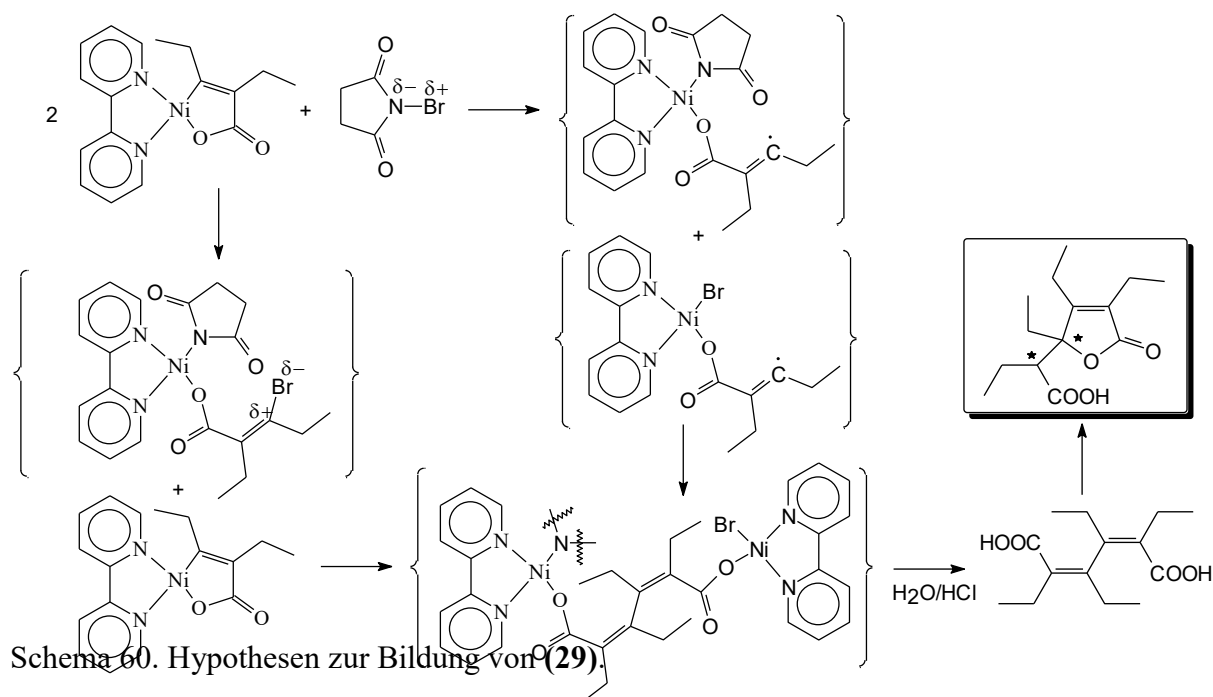
Wie der Abbildung zu entnehmen ist handelt es sich bei **(29)** um 2-(2,3,4-Triethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)buttersäure. Somit ist **(29)** ein neues Muconsäurederivat, dessen Kohlenstoffgerüst in zwei Stufen durch eine nickelassistierte Reaktion aus zwei Molekülen 3-Hexin und zwei Molekülen CO_2 aufgebaut wurde (Schema 59).



Schema 59. Zweistufensynthese von (29).

Im Kristall sind zwei symmetrieunabhängige Moleküle enthalten, die zueinander Bild und Spiegelbild sind. Es liegt damit ein Racemat vor. Die Verbindung bildet im Festzustand, wie für eine Carbonsäure zu erwarten, über Wasserstoffbrücken verbundene Dimere.

Um die Bildung von (29) zu erklären sind in Schema 60 zwei plausible, mögliche Reaktionswege dargestellt, die im Folgenden vergleichend diskutiert werden sollen. Folgt man Weg 1, so führt die Reaktion von NBS und dem eingesetzten Nickelacyclus zur Bildung radikalischer Spezies. Dabei könnte es sich neben den in Schema 60 gezeigten Verbindungen z.B. auch um Nickel(III)-intermediate handeln. Im folgenden Schritt kommt es dann zur Rekombination der Radikale und damit zur Knüpfung einer neuen C-C-Bindung. Durch Hydrolyse wird nun Tetraethylmuconsäure freigesetzt, die unter den Aufarbeitungsbedingungen cyclisiert, wie es für die (Z,Z)-Muconsäure selbst bekannt ist^[157]. Da eine, wenn auch geringe Diastereoselektivität beobachtet wird, kann davon ausgegangen werden, dass dabei die beiden Stereozentren nacheinander gebildet werden.



Schema 60. Hypothesen zur Bildung von (29).

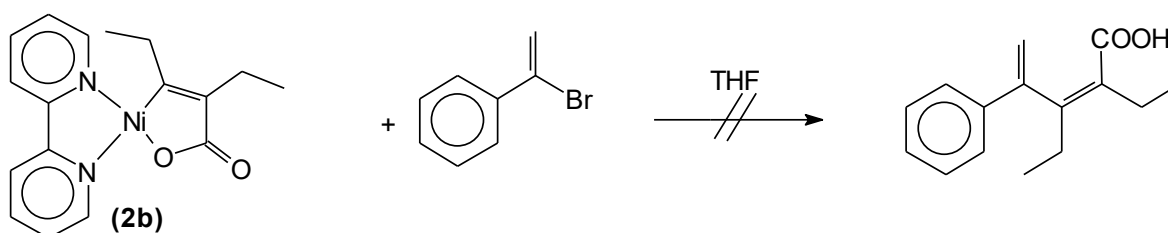
Folgt man der anderen Annahme über den Reaktionsweg, so würde das NBS einen Nickelacyclus entsprechend der Verteilung der Partialladungen im Molekül angreifen, das heißt das Succinimidanion bindet ans Nickel, während das Brom, formal als Bromoniumkation das bis dahin ans Nickel gebundene Carbanion angreift. Im entstehenden Intermediat wäre das Brom nun „umgepolt“ und trägt nun anders als im NBS eine negative Partialladung. Somit könnte dieses Molekül nun einen weiteren Nickelacyclus attackieren, wobei diesmal das Brom formal als Bromid auf das Nickel übertragen und gleichzeitig eine neue C-C-Bindung geknüpft würde. Die weiteren Schritte sind dann mit dem oben beschriebenen Mechanismus identisch.

Gegen den zuletzt beschriebenen Mechanismus spricht allerdings, dass sich nach Literaturangaben nickelacyclische Carboxylate nicht mit Alkenylhalogeniden umsetzen ^[68,80]. Allerdings bezieht sich diese Aussage meist auf Untersuchungen mit Nickelacyclen des Typs **1**, während für entsprechende Nickelverbindungen des Typs **2** keine Erkenntnisse vorliegen. Deshalb erscheint es sinnvoll, das Verhalten von Alkenylhalogeniden gegenüber (**2b**) näher zu betrachten, da sich dabei möglicherweise auch Erkenntnisse zum Mechanismus der Bildung von (**29**) gewinnen lassen.

An dieser Stelle sei noch erwähnt, dass die Umsetzung von [(bipy)Ni(C(Me)=C(Me)-COO)] mit NBS (Verhältnis 2:1) in etwa 30%-iger Ausbeute zu 2-(2,3,4-Trimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)propionsäure (**30**) ^[158] führt. Ob die geringere Ausbeute auf Probleme bei der Isolierung zurückzuführen ist, ist nicht geklärt.

2.1.6.3. Umsetzungen von Bromstyrolen mit (**2b**)

Setzt man (**2b**) mit α -Bromstyrol in DMF um so lässt sich auch im Verlauf mehrerer Tage keine Veränderung beobachten. Das heißt, in diesem Fall verhält sich (**2b**) wie in der Literatur für analoge Reaktionen beschrieben und reagiert nicht mit dem Alkenylhalogenid gemäß Schema 61.

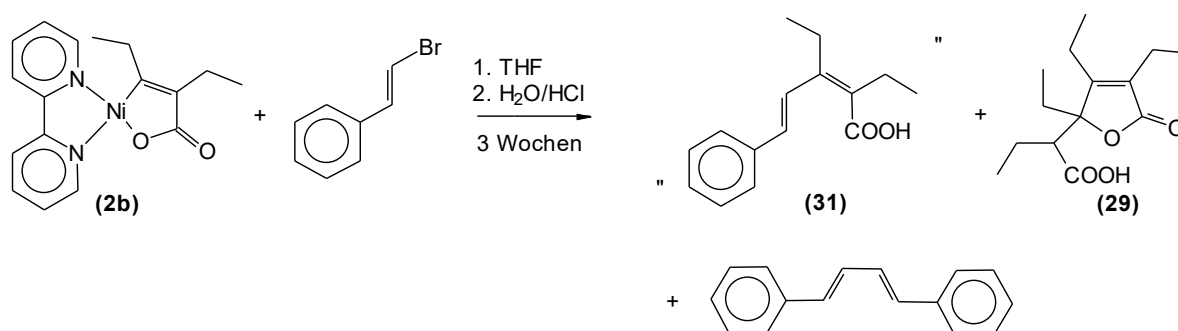


Schema 61. Versuchte Umsetzung von (**2b**) mit α -Bromstyrol.

Auch die Reaktionsmischung aus **(2b)** und β -Bromstyrol zeigt anfangs keine Reaktion. Doch im Verlauf einiger Tage beginnt die rote Lösung zu verblassen, und nach zwei bis drei Wochen hat sich eine grüne Suspension gebildet.

Bei der Aufarbeitung wird von den organischen Produkten die Säurefraktion abgetrennt. Der verbleibende Rest besteht hauptsächlich aus 1,4-Diphenyl-1,3-butadien, wie aus dem Massenspektrum der Fraktion geschlossen werden kann. Auch der Schmelzpunkt von aus dieser Fraktion erhaltenen Kristallen belegt das.

In der Säurefraktion findet sich ein Produkt, dessen Molekülmasse von $m/z = 230$, ermittelt durch Massenspektrometrie, dem des Zielproduktes „Ph-CH=CH-C(Et)=C(Et)-COOH“ (**(31)**) entspricht. Daneben wird jedoch auch **(29)** detektiert (Schema 62).



Schema 62. Umsetzung von **(2b)** mit β -Bromstyrol.

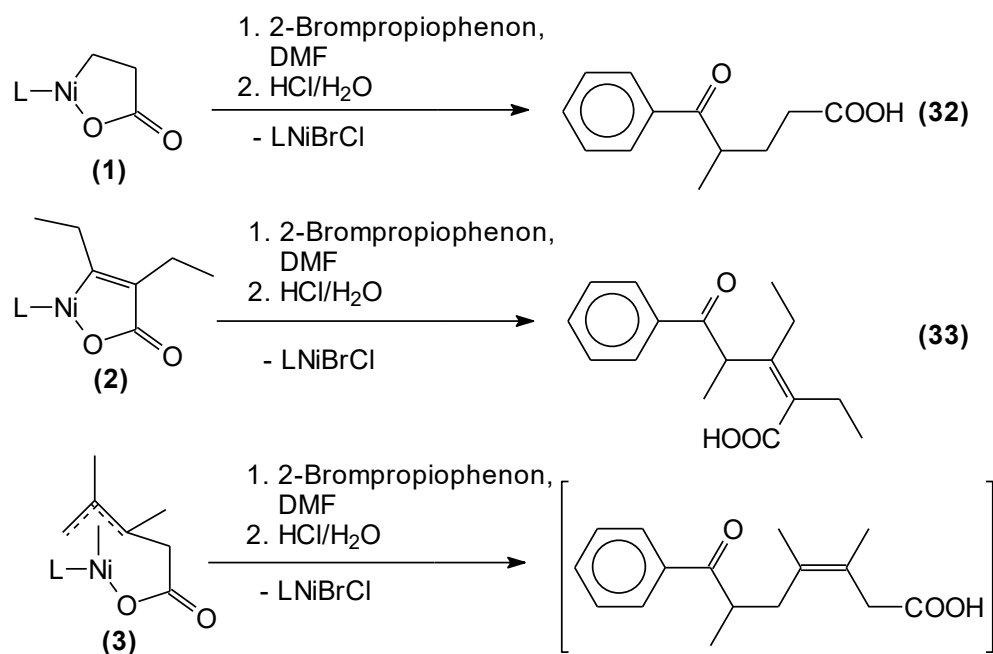
Somit scheint für nickelacyclische Carboxylate des Typs **2** auch die Umsetzung mit Alkenylhalogeniden möglich zu sein. Dennoch steht eine vollständige Charakterisierung von **(31)** noch aus. Die sehr lange Reaktionszeit zeigt, dass die Bildung von **(29)** bei der Reaktion von **(2b)** mit NBS wahrscheinlich nicht über ein Alkenylhalogenidintermediat verläuft, da in diesem Fall eine deutlich schnellere Reaktion (wenige Stunden) beobachtet wird. Die hier identifizierten Produkte legen nahe, dass die Reaktion mit Alkenylhalogeniden und auch die Bildung von **(29)** über einen radikalischen Reaktionsmechanismus erfolgen.

2.1.6.4. Umsetzungen mit α -Halogencarbonylverbindungen

Die Verwendung nickelacyclischer Carboxylate in Umsetzungen mit Alkylhalogeniden zur Synthese unterschiedlicher Carbonsäuren ist aus der Literatur bekannt [68,82,83,84,85,96]. Die Vorteile der Nickelacyclen liegen dabei darin, dass viele andere funktionelle Gruppen toleriert werden [68] und in der Möglichkeit, selektiv eine neue C-C-Bindung zwischen zwei sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatomen knüpfen zu können. Als nachteilig haben sich der oftmals nötige hohe Überschuss an Alkylhalogenid bzw. die Notwendigkeit der Verwendung von Alkylioden erwiesen. Das Synthesepotential dieser Reaktionen ließ sich aber zum Beispiel

durch Zusatz von Manganiodid, welches zur Erhöhung der Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit führt, oder auch durch die Verwendung von Ultraschall erhöhen [68].

Die Verwendung reaktiverer Substrate mit Halogenfunktionalität bietet aber offenbar eine Möglichkeit, unter Verwendung nickelacyclischer Carboxylate die Zahl an synthetisierbaren Carbonsäurederivaten zu erhöhen. In diesem Zusammenhang berichteten *A.M. Castano* und *A.M. Echavarren* über die Umsetzung von Allylhalogeniden mit Nickelacyclen des Typs **1** [83]. Während hier eine selektive Umsetzung erzielt wurde, haben eigene Untersuchungen gezeigt, dass die Reaktion mit Allylhalogeniden nicht ohne weiteres auf Nickelacyclen des Typs **2** übertragbar ist. Auch Umsetzungen von Nickelacyclen **1-3** mit Säurechloriden oder Imidoylchloriden führen nicht zu selektiver C-C-Bindungsknüpfung, sondern zu einer Vielzahl an Produkten unter denen die Zielprodukte nur in geringen Umfang enthalten sind. Eine andere Verbindungsklasse mit erhöhter Reaktivität der C-X-Bindung (verglichen mit Alkylhalogeniden) sind die α -Halogencarbonylverbindungen. Ausgehend von diesen Verbindungen könnten durch Umsetzung mit Nickelacyclen diverse substituierte Carbonsäuren generiert werden, wie in Schema 63 an einem Beispiel gezeigt wird.



Schema 63. Synthese von Carbonsäurederivaten durch Umsetzung von Nickelacyclen mit 2-Bromopropiophenon.

Um zu überprüfen, ob solche Reaktionen prinzipiell stattfinden können, wurde zunächst als Modellsubstrat 2-Bromopropiophenon eingesetzt. Die Umsetzung mit [(bipy)Ni(C₂H₄COO)] (**1b**) und [(py)₂Ni(C₂H₄COO)] (**1c**) in DMF bei Raumtemperatur liefert die erwartete

4-Benzoylvaleriansäure (**32**) (analytische Daten: ^[159]) in geringen isolierten Ausbeuten ((**1b**): 7% (**32**); (**1c**): 14% (**32**)).

Bei der Reaktion von [(bipy)Ni(CH₂≡C(CH₃)≡C(CH₃)-CH₂COO)] (**3b**) mit 2-Brompropiophenon wurde das entsprechende C-C-Knüpfungsprodukt nur als Nebenprodukt anhand der ¹H-NMR- und Massenspektren gefunden. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen der soeben beschriebenen Reaktionen wurde nicht durchgeführt. Da die Zielprodukte, wenn auch in geringen Maße, gebildet werden, besteht die Option, in weiterführenden Untersuchungen, z.B. durch Zusatz von Mangan(II)iodid oder durch Einsatz von Ultraschall die Ausbeuten bzw. die Selektivität der Reaktionen zu verbessern.

Bei der Umsetzung von [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2b**) mit 2-Brompropiophenon wurde das in Schema 63 gezeigte Zielprodukt (**33**) in 47 %-iger Ausbeute isoliert. Sie lässt sich auf 75 % verbessern, wenn an Stelle von (**2b**) der Pyridinkomplex [(py)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2c**) als Ausgangsstoff eingesetzt und THF als Lösungsmittel verwendet wird. Anders als bei der Nickelacyclen vom Typ **1** bzw. **3** wird hier das Produkt also in guter Selektivität und Ausbeute gebildet.

Die Identität der bisher unbekannten Verbindung (**33**) lässt sich unter anderem durch Massen- und NMR-Spektren belegen. Im Massenspektrum (DEI) wird der M+1-Peak der Verbindung bei m/z = 261 detektiert. Die NMR-Spektren zeigen, dass (**33**) in Lösung (CHCl₃) nicht in der in Schema 63 gezeigten Ketosäureform, sondern in der im Gleichgewicht dominierenden Lactolform vorliegt ^[160,161]. Durch den Ringschluss zur Lactolform bildet sich im Molekül ein zweites Stereozentrum aus, d.h. (**33**) liegt in Lösung als Gemisch aus den vier Diastereomeren der Lactolform und der nicht detektierten Ketosäureform vor. Da in der racemisch vorliegenden Ketosäureform bereits ein Stereozentrum vorhanden ist, beobachtet man bei der Lactolbildung eine gewisse Diastereoselektivität. Dabei liegen das Hauptenantiomerenpaar und das Nebenenantiomerenpaar in Chloroform im Verhältnis von etwa 5:1 vor. Aus einer Lösung in einem Aceton/Heptan-Gemisch kristallisiert (**33**) in der zentrosymmetrischen Raumgruppe P2₁/n aus, d. h. im Kristall liegen die beiden Enantiomeren (5*R*,6*S*)-3,4-diethyl-6-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-one und (5*S*,6*R*)-3,4-diethyl-6-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-one als Racemat nebeneinander vor. Die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Molekülstruktur eines Enantiomeren ist in Abbildung 61 dargestellt. Sie zeigt, dass im Kristall die Verbindung (**33**) als dimeres, über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Hydroxygruppe an O3 und der Carbonylfunktion der Estergruppe verbundenes Assoziat vorliegt. Dabei lagern sich jeweils Bild und

Spiegelbild zusammen. Da Atomabstände und Bindungswinkel in den erwarteten Bereichen liegen, bedürfen sie keiner weiteren Diskussion.

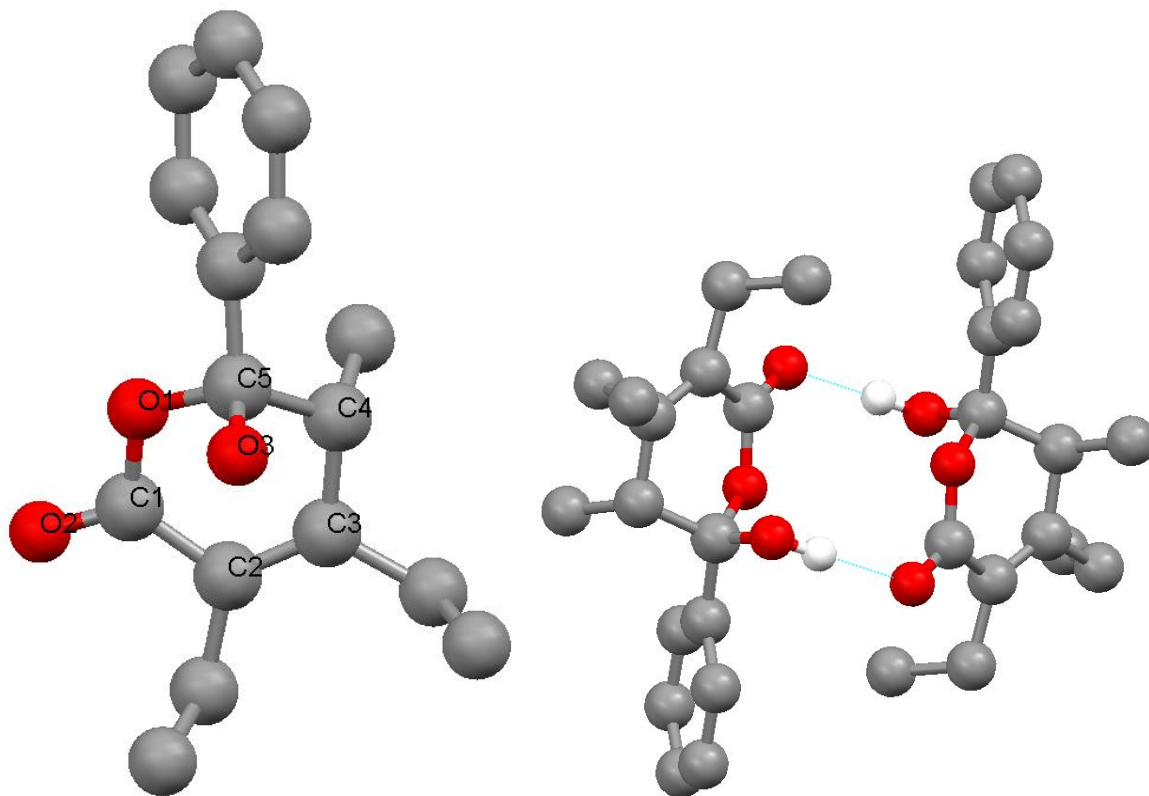


Abb. 61. Molekülstruktur von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-5-methyl-6-phenyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**33**) (links, ohne H-Atome, nur ein Diastereomer gezeigt) und dimere Einheit (rechts; ohne H-Atome, mit Ausnahme des H-Atoms an O3). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): O1-C1 1,3500(17), O1-C5 1,4648(16), O2-C1 1,2208(17), O3-C5 1,3938(16), C1-C2 1,474(2), C2-C3 1,341(2), C3-C4 1,509(2), C4-C5 1,527(2), O1-C1-O2 117,23(13), O1-C1-C2 119,99(12), O1-C5-O3 108,90(10), O1-C5-C4 109,10(11), O2-C1-C2 122,72(13), O3-C5-C4 107,15(12), C1-C2-C3 119,21(13), C2-C3-C4 120,22(14), C3-C4-C5 110,12(12).

Am Beispiel der Synthese von (**33**) wurde somit ein neuer, nickelassierter Weg zu substituierten 2H-Pyran-2-onen ausgehend von einem Alkin, Kohlendioxid und einem α -Halogenketon aufgefunden. Verglichen mit der Synthese solcher Derivate durch Umsetzung von Cyclohexenonderivaten mit KO_2 /18-Krone-6 nach *Frimer et al.* ^[162,163] sollte diese neue Strategie den Zugang zu vielfältiger substituierten Derivaten ermöglichen, da zumindest bei der Umsetzung des Nickelalactons **2** mit α -Halogenverbindungen eine hohe Toleranz gegenüber anderen funktionellen Gruppen zu erwarten ist.

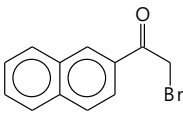
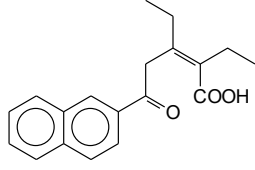
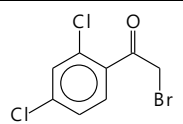
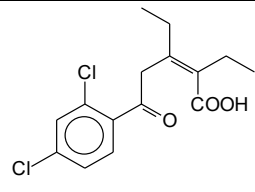
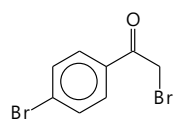
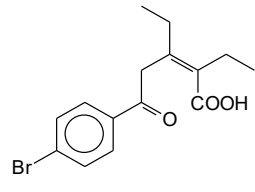
Weitere Versuche haben gezeigt, dass die Isolierung von **(2b)** zur Synthese von **(33)** nicht notwendig ist. Man erhält das Produkt in 60%-iger Ausbeute auch in einer simplen „Eintopf“-Synthese ausgehend von [(bipy)Ni(cod)], 3-Hexin, Kohlendioxid und 2-Brompropioiphenon, wodurch der präparative Wert dieser Darstellungsmethode noch einmal erhöht wird.

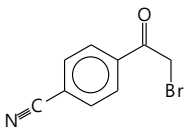
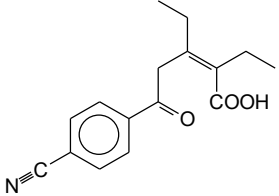
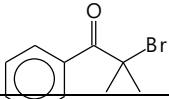
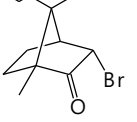
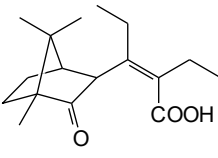
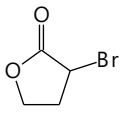
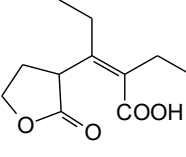
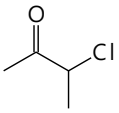
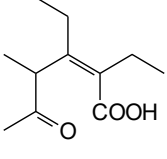
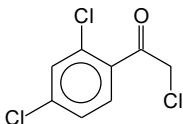
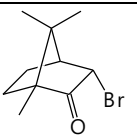
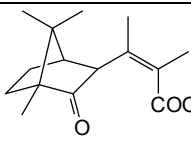
Um Grenzen und Limitierungen dieser Reaktion von **(2b)** mit α -Halogencarbonylverbindungen auszuloten, wurden nunmehr die Substrate variiert. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel zusammengefasst.

2.1.6.5. Umsetzung von **(2b)** mit α -Halogencarbonylverbindungen

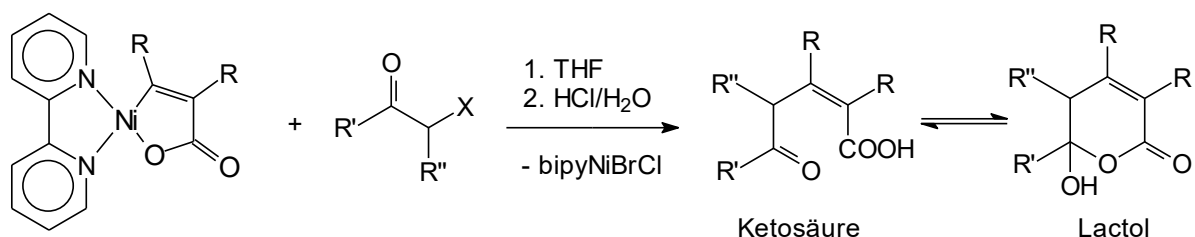
In Tabelle 4 sind die mit **(2b)** umgesetzten Substrate, die isolierten Ausbeuten an Zielprodukt sowie das mittels $^1\text{H-NMR}$ ermittelte Verhältnis zwischen Ketosäure- und Lactolform in CDCl_3 bei RT zusammengestellt und sollen nachfolgend kurz besprochen werden.

Tabelle 4. Umsetzungen von α -Bromketonen mit **(2b)**.

Substrat	Zielprodukt (dargestellt als Ketosäure) und Ausbeute (% d. Th.)	Verhältnis Ketosäure : Lactol in CDCl_3 bei RT
	 (34) 76 %	1 : 1
	 (35) 74 %	1 : 3,7
	 (36) 72 %	1 : 1,8

	 <p>(37)</p> <p>67 %</p>	1 : 6,8
	0 %	-
	 <p>(38)</p> <p>86 %</p>	1 : 4
	 <p>(40)</p> <p>87 %</p>	>10 : 1
	 <p>(41)</p> <p>81 %</p>	<1 : 10
	<p>Gemisch aus (35) und (29) ((29) siehe Schema 59) Ausbeute nicht bestimmt</p>	nicht bestimmt
Umsetzung mit (bipy)Ni(C(Me)=C(Me)-COO)		
	 <p>(39)</p> <p>67 %</p>	nicht bestimmt

In Schema 64 ist noch einmal die diesen Umsetzungen zugrunde liegende Reaktionsgleichung gezeigt.



Schema 64. Umsetzung von α -Halogencarbonylverbindungen mit **(2b)**.

Um den Einfluss funktioneller Gruppen zu untersuchen, wird zuerst auf Substrate zurückgegriffen, die sich von 2-Bromacetophenon ableiten. Durch Verwendung dieses achiralen Grundkörpers entstehen durch Umlagerung der Produkte in die Lactolform nur Enantiomere und keine Diastereomeren mehr, was die Auswertung der NMR-Spektren vereinfacht.

Bei der Umsetzung mit 2-Brom-2'-acetonaphthon wird das C-C-Knüpfungsprodukt **(34)** in 76 % Ausbeute isoliert. Anders als Verbindung **(33)** liegt **(34)** in Chloroformlösung bei RT als 1:1-Gemisch der Ketosäure und des Lactols vor. Offensichtlich hat die Variation der Substituenten einen deutlichen Einfluss auf das in Lösung bestehende Gleichgewicht. Aus einer Mischung aus Aceton und Heptan kristallisiert **(34)** in der Ketosäureform aus. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 62 wiedergegeben.

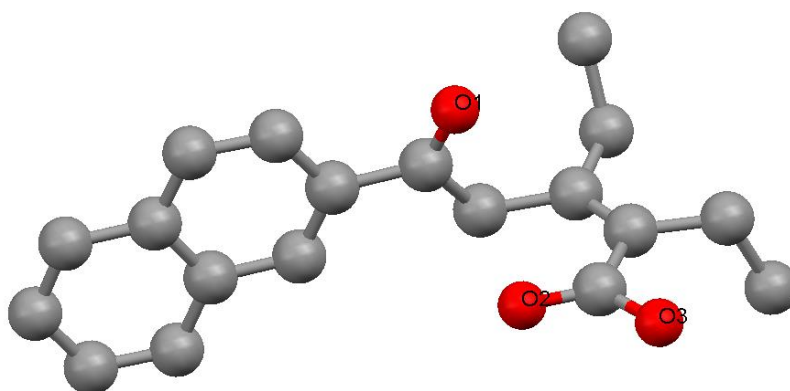


Abb. 62. Molekülstruktur von (2Z)-2,3-Diethyl-5-(2-naphthyl)-5-oxo-pent-2-ensäure **(34)** (ohne H-Atome).

Bei der Umsetzung mit 2-Brom-1-(2',4'-dichlorphenyl)-ethanon erhält man in 74 %-iger Ausbeute 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(*o,p*-dichlorophenyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on **(35)**, womit bewiesen ist, dass Aryl-Cl-Substituenten in dieser Reaktion toleriert werden können. Das gilt in gleichem Maße für Aryl-Br-Substituenten, wie die Umsetzung mit 2-Brom-1-(4'-

bromphenyl)-ethanon zeigt (Ausbeute **(36)**: 72 %). In Abbildung 63 sind die durch Kristallstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen dieser beiden neuen Derivate gezeigt.

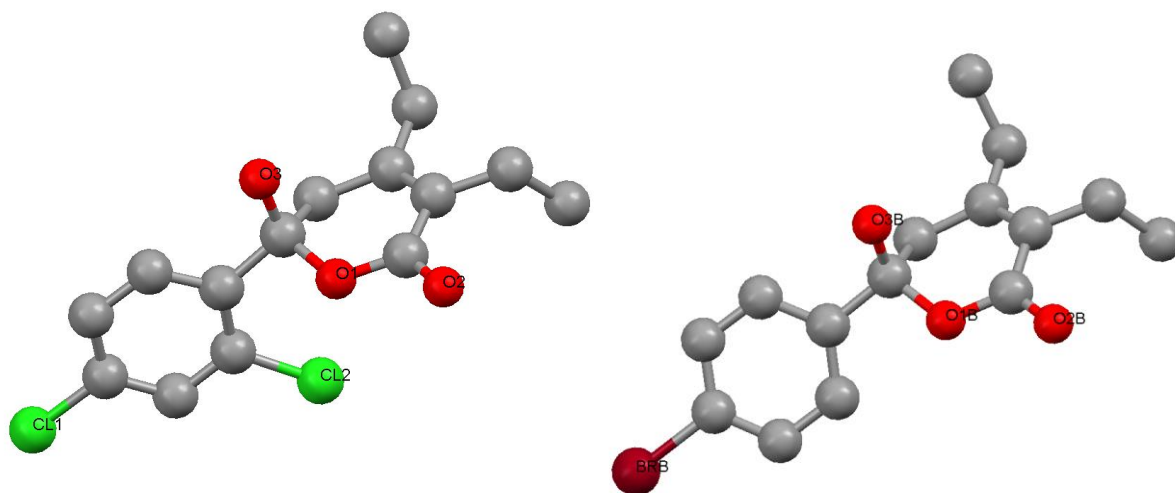


Abb. 63. Molekülstrukturen von **(35)** (links) und **(36)** (rechts, nur eins von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen gezeigt) (ohne H-Atome).

Auch andere Substituenten im Substrat werden bei der Umsetzung mit **(2b)** toleriert. So liefert die Reaktion von 2-Brom-1-(4'-cyanophenyl)-ethanon in 67 % Ausbeute 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(p-cyanophenyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on **(37)**. Die Nitrilgruppe übersteht dabei sowohl die Reaktionsbedingungen der C-C-Knüpfungsreaktion, als auch die Aufarbeitung. Auch bei dieser Verbindung dominiert, ebenso wie bei **(35)** und **(36)**, die Lactolform in Lösung.

Stellt man für die Produkte **(34-37)** den Quotienten $c(\text{Lactol})/c(\text{Ketosäure})$ dem entsprechenden Hammet-Parametern der Substituenten ^[19] am Phenylring (siehe Tab. 5) gegenüber, erkennt man das stärker elektronenziehende Substituenten das Gleichgewicht zugunsten der Lactolform verschieben.

Tabelle 5. Hammet-Parameter ausgewählter Substituenten

Verbindung	(33)	(34)	(35)	(36)
Substituenten am Phenyl-ring	3,4-(CH) ₄ (β-naphthyl)	<i>o</i> -Cl + <i>p</i> -Cl	<i>p</i> -Br	<i>p</i> -CN
Σ (σ)	0,17	0,43	0,23	0,62
$c(\text{Lactol})/$ $c(\text{Ketosäure})$	1	3,7	1,8	6,8

Im weiteren Verlauf wurde auch geprüft, welchen Einfluss der Substitutionsgrad des α -Kohlenstoffatoms der α -Halogencarbonylverbindung auf die Umsetzung mit dem Nickelacyclus (**2b**) hat. Dazu wurde 2-Brom-2-methyl-1-phenyl-propan-1-on (2-Bromisobutyro-phenon) als Substrat verwendet. Nach Reaktion über Nacht wurde wie üblich aufgearbeitet; diesmal aber wurde das gesuchte Zielprodukt nicht gefunden. Stattdessen konnte in nahezu quantitativer Ausbeute (**29**) isoliert und anhand seiner Massen- und NMR-Spektren identifiziert werden. Es ist jedoch nicht klar, ob das „Scheitern“ der Reaktion allein auf sterische Gründe (durch die Einführung einer zusätzlichen Methylgruppe im Vergleich zur Umsetzung mit 2-Brompropio-phenon) zurückzuführen ist. Alternativ muss mit ins Kalkül gezogen werden, dass der höhere Substitutionsgrad zu einem stabileren Radikal an diesem Kohlenstoffatom führen kann, wenn die Reaktion, wie angenommen, über einen radikalischen Mechanismus abläuft. Die Ausbildung dieses stabileren Radikals eröffnet dann weitere Reaktionswege und führt letztendlich zu (**29**). Es wird deutlich, dass an dieser Stelle eine Grenze der oben beschriebenen Reaktion erreicht ist.

Alle bisher in der Reaktion mit (**2b**) eingesetzten Substrate haben einen aromatischen Substituenten am Carbonylkohlenstoffatom gemein. Dass das jedoch keine notwendige Bedingung ist, zeigt die Umsetzung mit [(1*R*)-*endo*]-(+)-3-Bromcampher. Die isolierte Ausbeute am C-C-Knüpfungsprodukt 5,6-Diethyl-2-hydroxy-1,11,11-trimethyl-3-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]-undec-5-en-4-on (**38**) von 86 % ist sogar etwas besser als bei den anderen, bisher vorgestellten Umsetzungen. Da das Substrat als enantiomerenreine Verbindung eingesetzt wird, bietet sich hier die Möglichkeit zu untersuchen, ob die chirale Information des Eduktes erhalten bleibt oder ob Racemisierung eintritt. Die ¹³C-NMR-Spektren zeigen, dass wahrscheinlich nur ein Enantiomer von (**38**) vorliegt, allerdings wieder im Gleichgewicht mit der entsprechenden Ketosäure. Da sich diese Aussage nur auf die NMR-Spektren stützt, soll der Enantiomerenüberschuss mit 90% ee angegeben werden.

Um zu testen, ob die Reaktion auch auf Nickelacyclen mit anderen Substituenten angewendet werden kann, wurde als weiterer Nickelacyclus des Typs **2**, [bipyNi(C(Me)=C(Me)-COO)], mit [(1*R*)-*endo*]-(+)-3-Bromcampher umgesetzt. Man erhält in diesem Fall in 67 % Ausbeute 2-Hydroxy-1,5,6,11,11-pentamethyl-3-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]-undec-5-en-4-on (**39**). Ebenso wie bei (**38**) deuten die NMR-Spektren daraufhin, dass nur ein Enantiomer von (**39**) gebildet wird. Wie die in Abbildung 64 dargestellten, mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelten Molekülstrukturen zeigen, verläuft die Reaktion in beiden Fällen unter Retention am ehemals halogentragenden Kohlenstoffatom.

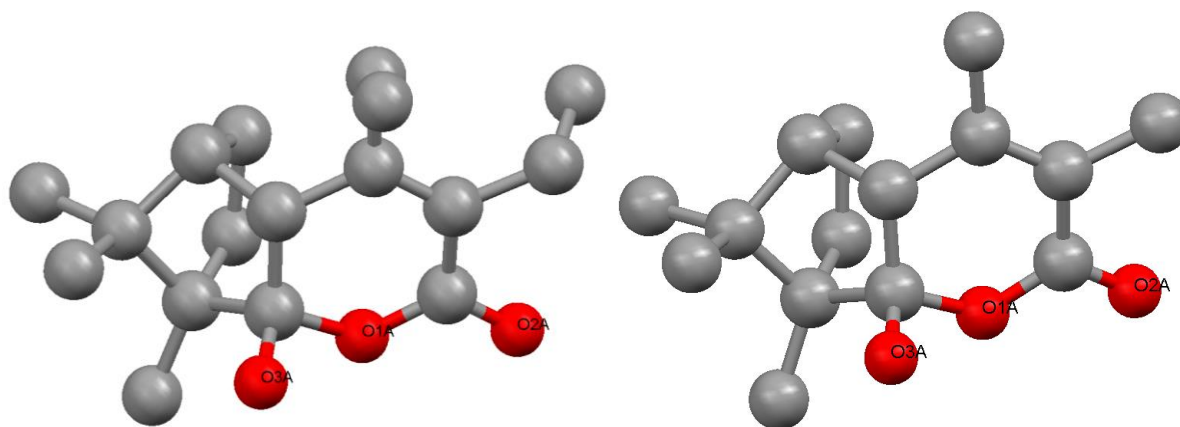


Abb. 64. Molekülstrukturen von **(38)** (links) und **(39)** (rechts) (ohne H-Atome, je nur eins von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen gezeigt).

Allerdings sollten die hier gefundenen Ergebnisse nicht überbewertet werden, da bei dem verwendeten Campherderivat die Bildung von endo-Produkten, wie sie in den beiden beschriebenen Umsetzungen gefunden werden, auch aus sterischen Gründen bevorzugt ist. Ob auch sterisch weniger anspruchsvolle, enantiomerenreine Substrate unter Erhalt der chiralen Information zur Reaktion gebracht werden können, müssen weiterführende Untersuchungen zeigen. Die hier vorgestellten Reaktionen zeigen aber, dass dies zumindest potentiell möglich sein könnte.

In allen bisher in diesem Kapitel vorgestellten Reaktionen wurden α -Bromketone als Substrate verwendet. Da diese Reaktionen, mit Ausnahme der Umsetzung mit 2-Bromisobutyrophenon, erfolgreich verliefen, wurden auch Umsetzungen mit weniger reaktiven Substraten untersucht.

Dass auch α -Brom-ester erfolgreich als Substrate in dieser Reaktion herangezogen werden können, zeigt die Umsetzung mit α -Brom- γ -butyrolacton. Auch hier färbt sich das als rote Suspension vorliegende Reaktionsgemisch über Nacht grün und nach Aufarbeitung wird (2Z)-2-Ethyl-3-(2-oxotetrahydrofuran-3-yl)pent-2-ensäure **(40)** in 87 %-iger Ausbeute isoliert.

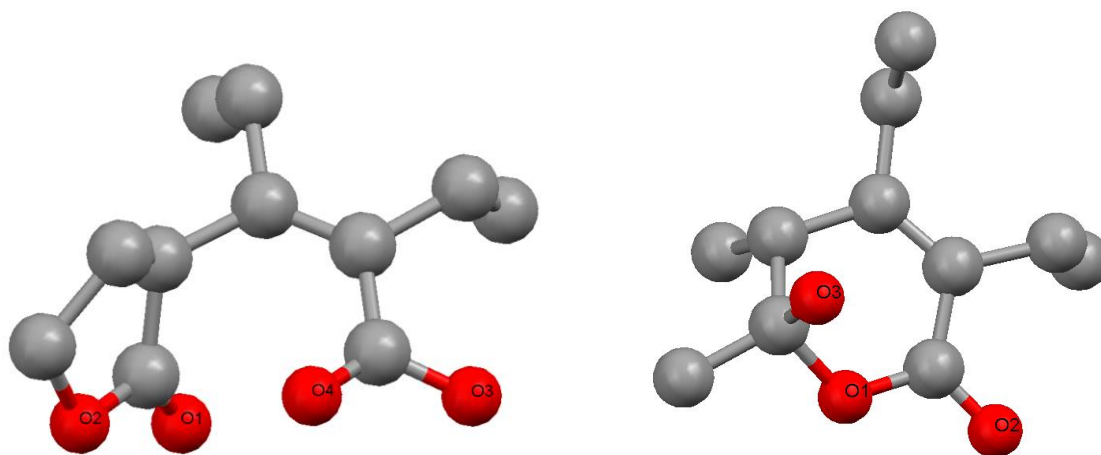
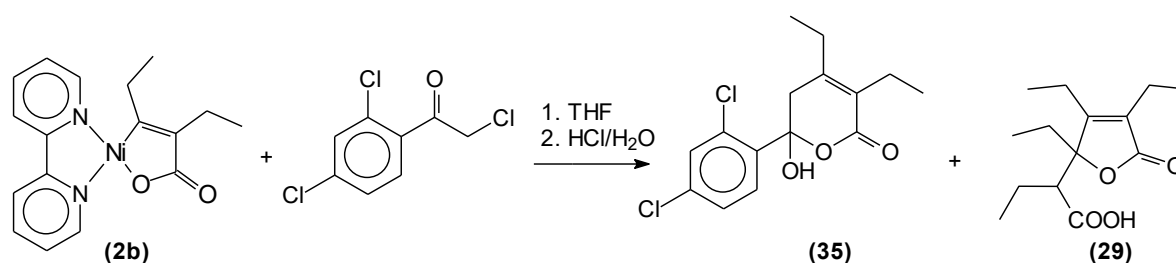


Abb. 65. Molekülstrukturen von **(40)** (links) und **(41)** (rechts) (ohne H-Atome).

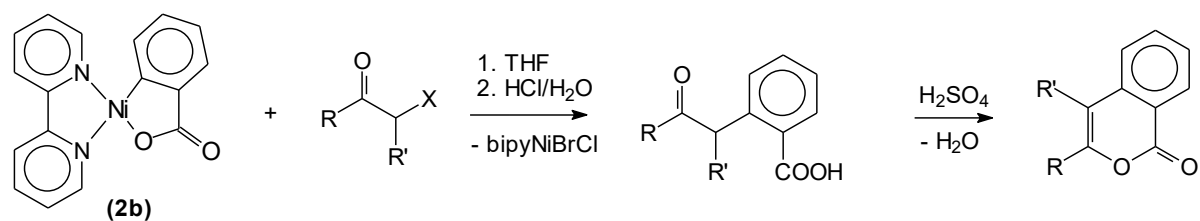
Natürlich lassen sich nicht nur die Substituenten der α -Halogencarbonylverbindung sondern auch das Halogen selbst variieren. Der Einsatz der preiswerteren α -Chlorketone führt allerdings nicht zu einheitlichen Ergebnissen. Während die Umsetzung mit 3-Chlorbutan-2-on in guten Ausbeuten (81 %) das Zielprodukt 3,4-Diethyl-6-hydroxy-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-on **(41)** liefert, treten bei Derivaten mit elektronenziehenden Substituenten Nebenreaktionen auf. So wird bei der Umsetzung mit 2-Chlor-1-(2',4'-dichlorphenyl)-ethanon neben **(35)** auch in größeren Mengen **(29)** detektiert (Schema 65).



Schema 65. Umsetzung von 2-Chlor-1-(2',4'-dichlorphenyl)-ethanon mit **(2b)**.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass sowohl α -Bromketone als auch α -ester als Substrate in der hier vorgestellten, neuen C-C-Knüpfungsreaktion als Substrate eignen. Erste Versuche deuten an, dass diese Reaktion unter Erhalt der chiralen Information (Retention) abläuft. Auch α -Chlorverbindungen sind als Substrate geeignet, zeigen aber teilweise schlechtere Selektivität als die Bromderivate.

Basierend auf den hier vorgestellten Ergebnissen lässt sich auch eine neue Isocoumarinsynthese entwickeln, die in Schema 66 dargestellt ist.



Schema 66. Isocoumarinsynthese unter Verwendung nickelacyclischer Carboxylate.

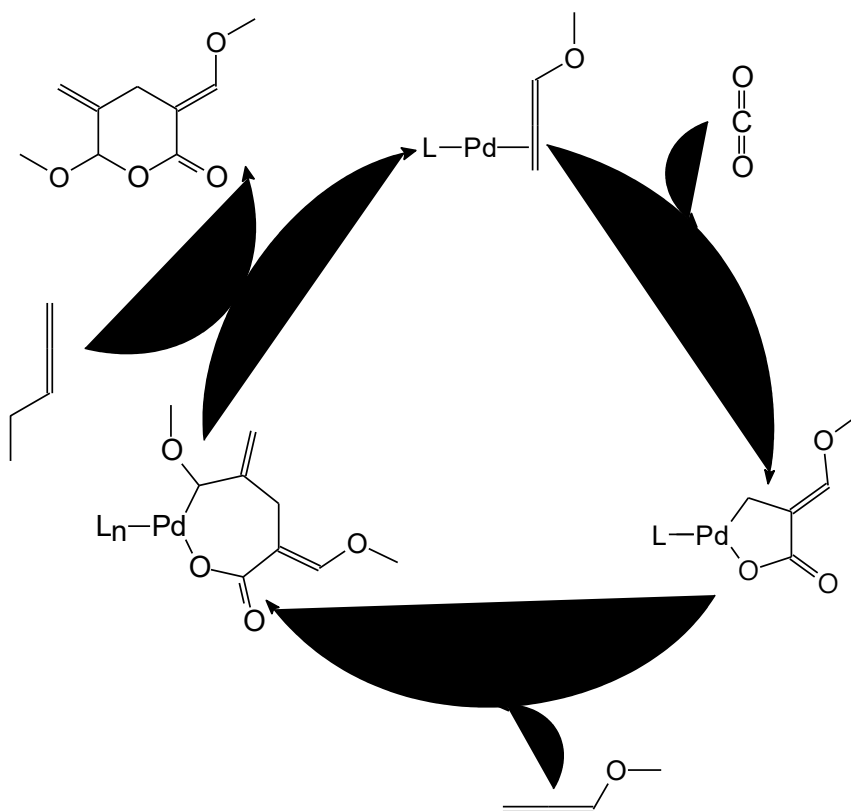
Erste Arbeiten dazu wurden in Zusammenarbeit mit M. Gärtner im Rahmen des Praktikums Anorganische Chemie 5 durchgeführt ^[164]. Später wurden diese Arbeiten im Rahmen der Diplomarbeit von M. Gärtner fortgeführt, die im Jahre 2005 fertiggestellt wurde ^[165].

2.2. Untersuchungen zur Kopplung von CO₂ und ungesättigten Substraten am Palladium

Die oxidative Kopplung von CO₂ und ungesättigten Kohlenwasserstoffen am Nickelzentrum ist ein gut untersuchter Reaktionstyp, und es existieren zahlreiche Beispiele für solche Reaktionen.

Zwar wird in der Literatur vielfach auch über die Verknüpfung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und CO₂ am Palladiumzentrum berichtet [35,36,37,38,39,40,41,42], aber bei näherer Betrachtung stellt man fest, dass diesen Reaktionen ein anderer Reaktionsmechanismus zugrunde liegt. Dort findet meist ein CO₂-Einschub in eine Pd(II)-C-Bindung statt (siehe dazu auch Kapitel 1.2.4.).

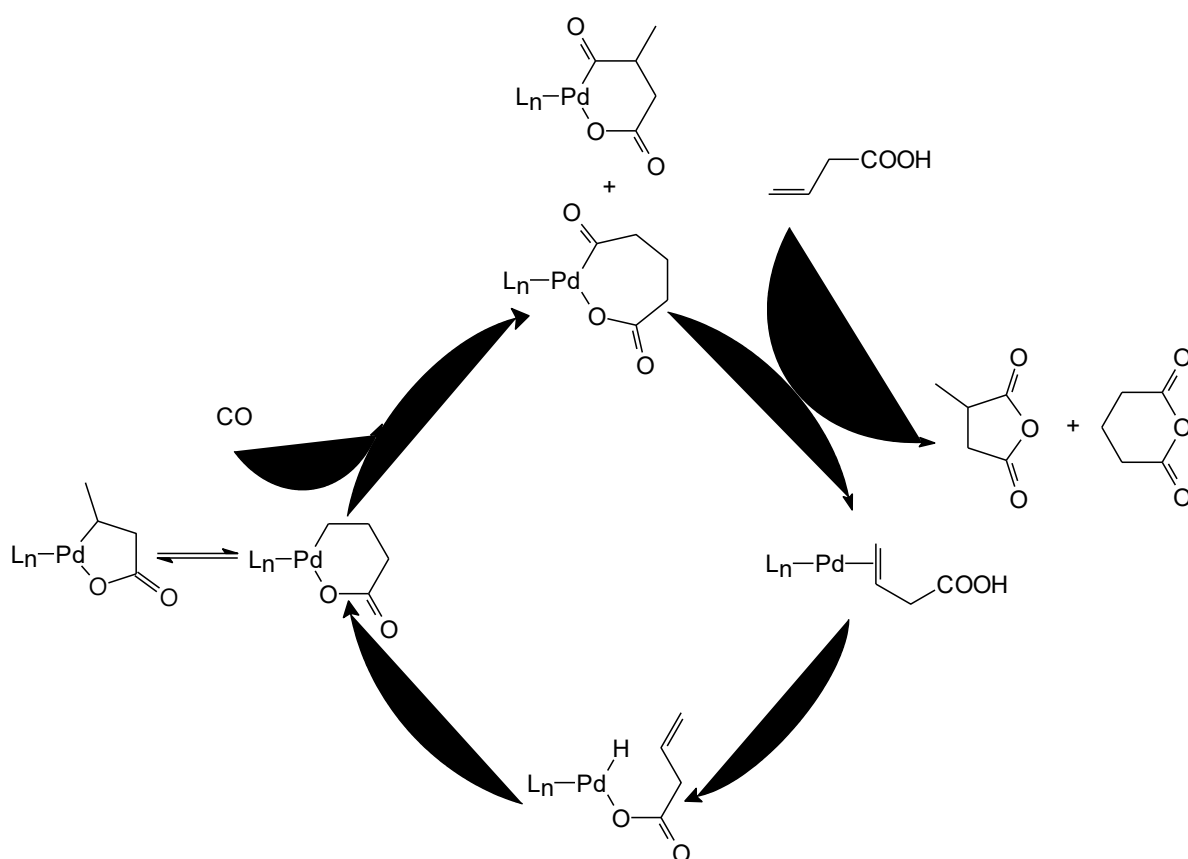
Lediglich bei der palladiumkatalysierten Cooligomerisierung von CO₂ und Methoxyallen (siehe Schema 67) zu (*E*)-5-Methoxy-2-(methoxymethylen)-4-methylen-5-pentanolid kann eine oxidative Kopplung von CO₂ und Substrat vielleicht als Anfangsschritt der Katalyse postuliert werden [166].



Schema 67. Postulierter Mechanismus der palladiumkatalysierten Cooligomerisierung von Methoxyallen und CO₂

In untergeordnetem Maß treten ähnliche Produkte auch bei der Cooligomerisierung von Allen auf [167].

Wenn es gelänge, die palladiumassistierte oxidative Kopplung mit CO₂ auch auf andere ungesättigte Substrate zu übertragen, könnte dies einen alternativen Weg zu neuen Katalysen unter CO₂-Nutzung eröffnen. Denn anders als beim Nickel, wo die Ablösung des Kopplungsproduktes und die Regenerierung des Katalysators die wichtigsten zu lösenden Probleme sind, existieren solche katalytischen Ablösereaktionen am Palladium schon. Als Beispiel sei hier die katalytische Darstellung von cyclischen Anhydriden aus 3-Butensäure und CO genannt (Schema 68), bei der palladacyclische Carboxylate als Intermediate gebildet werden ^[168].



Schema 68. Postulierter Mechanismus der palladiumkatalysierten Synthese cyclischer Anhydride.

In den bisherigen Untersuchungen wurden nahezu ausschließlich phosphanstabilisierte Palladiumpräkatalysatoren verwendet bzw. die Katalysatoren wurden erst *in situ* unter Verwendung von Phosphanen generiert.

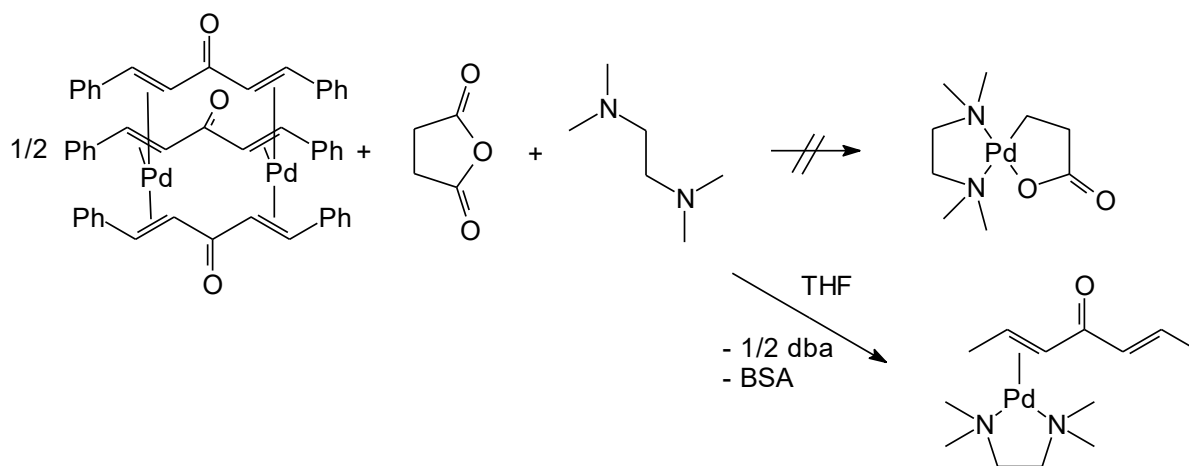
In den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimenten stand deshalb erst einmal die Suche nach geeigneten Präkatalysatoren im Vordergrund, wobei wenn möglich auf andere Ligandsysteme als die „klassischen“ Phosphanliganden gesetzt werden sollte.

2.2.1. Untersuchungen am Komplex [dba₃Pd₂]

Eine klassische Palladium(0)-Quelle ist [dba₃Pd₂], wohl auch aufgrund seiner Stabilität und guten Handhabbarkeit. Da aus den Untersuchungen am Nickel bekannt ist, dass besonders stark basische Chelatliganden die 1:1-Kopplung von CO₂ und ungesättigten Substraten begünstigen, soll auch bei den Versuchen am Palladium das basische tmeda zum Einsatz kommen.

Das einzige bekannte palladacyclische Carboxylat mit Stickstoffneutralliganden ist ein von *Yamauchi et al.* dargestelltes pyridinstabilisiertes Derivat, das sich von Indol-3-acetat ableitet [169]. Alle anderen Derivate tragen Phosphanliganden [123,168,170,171,172]. Somit ist nicht klar, ob tmeda überhaupt in der Lage ist, eine palladacyclisches Carboxylat zu stabilisieren.

Um das zu prüfen, wurde zunächst versucht, in Analogie zum Nickel, ein palladacyclisches Carboxylat aus BSA, [(dba)₃Pd₂] und tmeda gemäß Schema 69 darzustellen.



Schema 69. Umsetzung von [(dba)₃Pd₂] mit tmeda und BSA

Zu der rotbraunen Suspension von dba₃Pd₂ in THF/tmeda wurde dazu bei Raumtemperatur BSA gegeben. Nach einiger Zeit löste sich der Ausgangsstoff auf und ein orangefarbener Feststoff wurde aus der Reaktionslösung abgeschieden. Nach halbstündigem Rühren bei 40 °C wurde der Feststoff dann durch Filtration isoliert. Schon das ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung zeigte, dass es sich bei **(42)** nicht um ein palladacyclisches Carboxylat handelt. Vielmehr deuten die NMR- und IR-Spektren auf das Vorliegen von [(tmeda)Pd(η²-dba)] (**42**) hin. Diese Annahme konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen bestätigt werden, welche aus THF erhalten wurden. Abbildung 66 zeigt die ermittelte Festkörperstruktur.

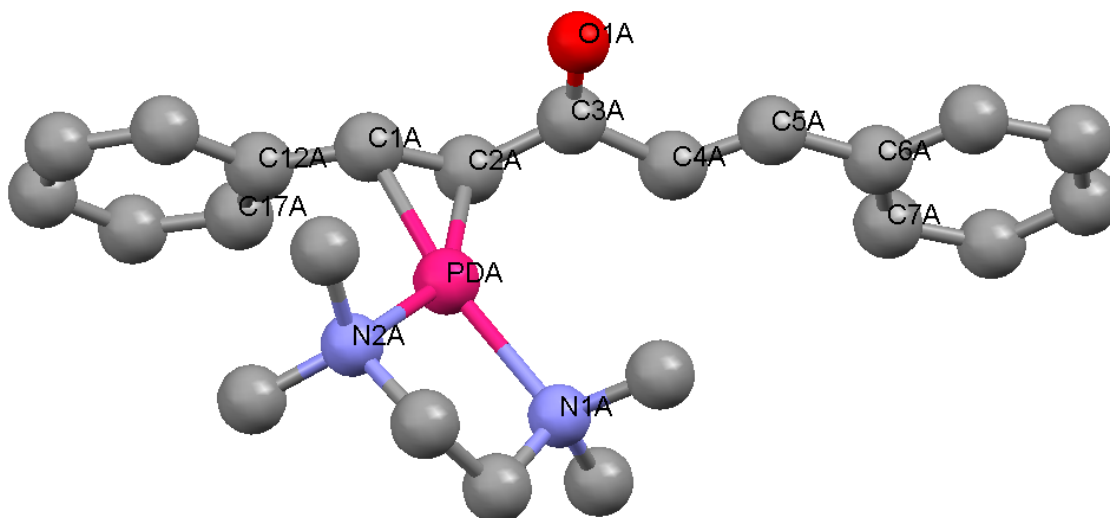


Abb. 66. Molekülstruktur von [(tmeda)Pd(η^2 -dba)] (**42**) (ohne H-Atome; nur eins von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen gezeigt). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): PdA-N1A 2,200(4), PdA-N2A 2,169(4), PdA-C1A 2,062(4), PdA-C2A, C1A-C2A 1,425(5), C4A-C5A 1,319(6), N1A-PdA-N2A 82,60(15), N1A-PdA-C2A 126,20(15), N2A-PdA-C1A 111,02(16), C1A-PdA-C2A 40,18(15).

Im Kristall liegen zwei symmetrieunabhängige Moleküle vor, die sich aber in ihrer Molekülstruktur nicht signifikant unterscheiden, weshalb stellvertretend nur Molekül A besprochen werden soll. In (**42**) ist das Palladium(0)zentrum trigonal planar von den beiden Aminstickstoffatomen des tmeda und einer C-C-Doppelbindung (C1A-C2A) des dba-Liganden umgeben. Die Koordination der harten Aminstickstoffatome des tmeda an das Palladium(0)zentrum wird erst durch die gleichzeitige Koordination des dba möglich. Aufgrund des tiefliegenden π^* -Orbital dieses Liganden und der damit verbundenen exzellenten π -Rückbindefähigkeit wird Elektronendichte vom Palladium abgezogen, das Palladium somit „härter“. Aus Rechnungen am Nickel ist ebenfalls bekannt, dass die π -Rückbindung von Ethen in [(PH₃)₂Ni(C₂H₄)] noch erheblich verstärkt wird, wenn PH₃ gegen NH₃ ausgetauscht wird ^[173].

In Verbindung (**42**) bewirkt diese Bindungssituation eine Aufweitung der ans Palladium gebundenen Doppelbindung (C1A-C2A) um 0,106 Å auf 1,425 Å verglichen mit der koordinativ nicht beanspruchten Doppelbindung (C4A-C5A 1,319 Å) im dba. Im Liganden dba, der in der (*E,E*)-Konformation vorliegt, bleibt die Konjugation des π -Systems erhalten, auch die Phenylringe sind nur geringfügig gegen die Ebene C2AC3AC4A verkippt, wie aus den Torsionswinkeln C2AC1AC12AC17A von 4,43 ° und C4AC5AC6AC7A von 7,21 ° geschlossen werden kann.

Auch in weiteren Versuchen gelang es nicht, die definierte Verbindung **(42)** mit BSA zu einem Palladacyclus umzusetzen; vielmehr führte diese Reaktion bei höheren Temperaturen (Kochen am Rückfluss in THF) zur Abspaltung des tmeda, teilweiser Zersetzung zu elementarem Palladium und zur Ausbildung der Verbindungen dba₃Pd₂ und dba₃Pd, die zusammen in Kristallen der formalen Zusammensetzung dba₃Pd_{1,3} isoliert wurden.

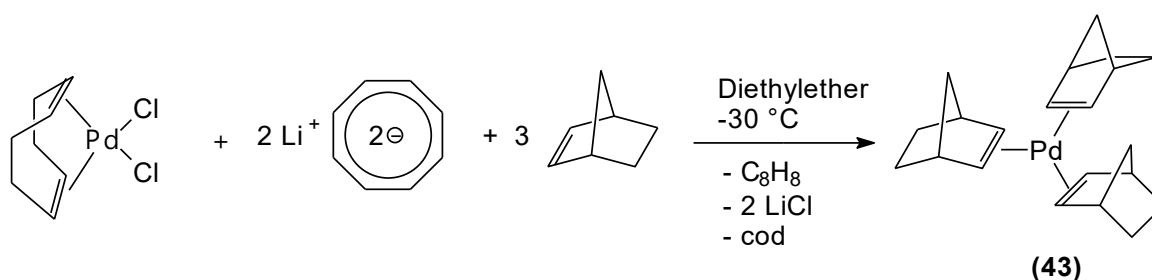
Versuche, **(42)** als Ausgangsstoff z.B. zur Kopplung von 3-Hexin und CO₂ am Palladium(0)-Rumpf zu nutzen, waren ebenfalls erfolglos. Offensichtlich gelingt es nicht, den „Platzhalterliganden“ dba vom Palladiumzentrum zu verdrängen und somit sind Folgereaktionen inhibiert.

Daher erschien es sinnvoll, auf Palladium(0)-Verbindungen auszuweichen, die über labiler koordinierte Liganden verfügen, also Palladianalogue zu „nackten“ Nickelverbindungen wie [(cod)₂Ni] oder [(cdt)Ni] darstellen. Dazu wurde der bereits bekannte Tris(norbornen)-palladium(0)-Komplex hergestellt, dessen Chemie im nächsten Kapitel näher beschrieben wird.

2.2.2. Untersuchungen mit der Verbindung [(nb)₃Pd] (**43**)

Palladium(0)-Verbindungen werden in der Literatur oft als Intermediate oder Präkatalysatoren für viele palladiumkatalysierte Reaktionen, wie etwa die Heck-Kupplung diskutiert, jedoch werden diese oft *in situ* hergestellt und nicht isoliert. Während die Chemie des Nickel(0) in seinen Verbindungen gut untersucht ist, steckt die Palladium(0)-Chemie noch in den „Kinderschuhen“, vor allen was die Synthese und Reaktivität von Olf_nPd-Komplexen mit elektronenreicheren Olefinen und ohne weitere stabilisierende Liganden betrifft. Das liegt nicht zuletzt an der deutlich niedrigeren Stabilität der Palladiumspezies, verglichen mit den analogen Nickel- und Platinverbindungen, aber auch am deutlich höheren Preis des Palladiums.

Pionierarbeiten leisteten auf diesem Gebiet unter anderem *Stone et al.* mit der Synthese von [(cod)₂Pd] und [(nb)₃Pd] (**43**) durch Reduktion von (cod)PdCl₂ mit Li₂C₈H₈ (Schema 70) ^[174].



Schema 70. Darstellung von [(nb)₃Pd] nach *Stone et al.* .

[(nb)₃Pd] (**43**) bietet sich aufgrund der etwas erhöhten thermischen Stabilität (in Lösung stabil bis etwa -20 °C) verglichen mit [(cod)₂Pd] als Ausgangsstoff in den Experimenten zur Kopplung ungesättigter Substrate mit CO₂ an. Die Synthese gelingt in Anlehnung an die Literaturvorschrift und aus Lösungen von (**43**) in Pentan können röntgenfähige Kristalle erhalten werden. Wie schon *Stone et al.* aus dem Vergleich einiger Röntgenaufnahmen von (**43**) mit denen des Platinanalogen schlossen, sind (**43**) (Abb. 67) und [(nb)₃Pt] isostrukturell.

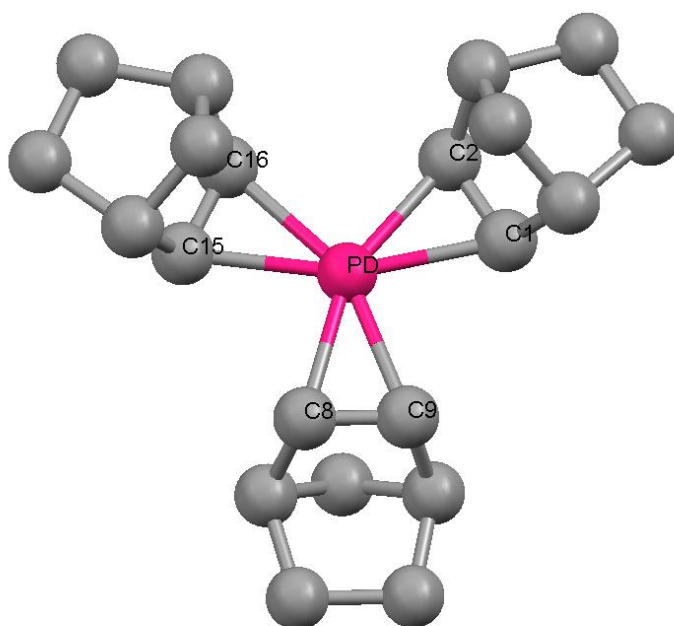


Abb. 67. Molekülstruktur von [(nb)₃Pd] (**43**) (ohne H-Atome).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd-C1 2,207(2), Pd-C2 2,210(3), Pd-C8 2,214(3), Pd-C9 2,224(2), Pd-C15 2,212(3), Pd-C16 2,207(3), C1-C2 1,383(4), C8-C9 1,383(4), C15-C16 1,383(4), C1-Pd-C8 119,64(10), C1-Pd-C16 121,98(11), C8-Pd-C16 118,29(11).

Beim Vergleich der beiden Molekülstrukturen sind nur wenige Unterschiede festzustellen. Die Atomabstände zwischen den Kohlenstoffatomen der Doppelbindung sind mit 1,383 Å in (**43**) tendenziell kürzer als in [(nb)₃Pt] (1,39 Å), was auf einen etwas geringeren orbitalkontrollierten Bindungsanteil im Fall des Palladiumkomplexes hindeutet, wie in Rechnungen an phosphanstabilisierten Olefinkomplexen des Ni, Pd, und Pt gefunden wurde^[133]. Der durchschnittliche Pd-C-Abstand ist mit 2,21 Å etwas länger als im Platinkomplex (2,18 Å).

Mit [(nb)₃Pd] steht ein hochreaktiver Ausgangsstoff zur Verfügung, der die Synthese von Palladium(0)-Komplexen mit zahlreichen Neutralliganden erlauben sollte. Diese Komplexe können dann als mögliche Präkatalysatorsysteme in der potentiellen palladiumassistierten Kopplung von CO₂ und ungesättigten Substraten eingesetzt werden.

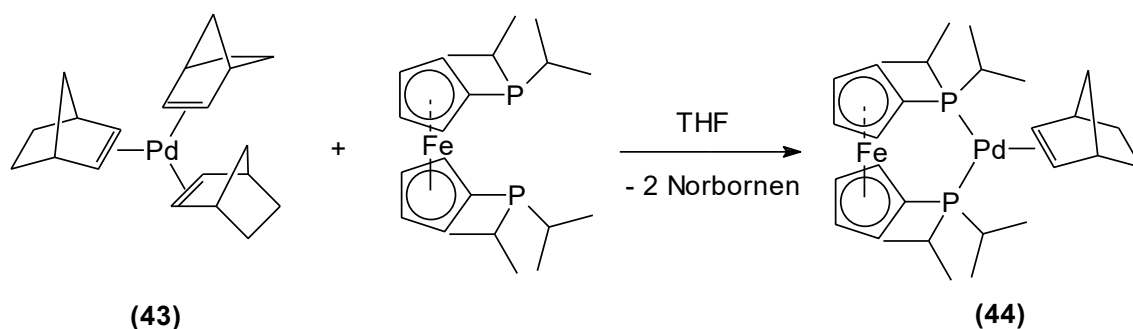
In ersten Ligandaustauschversuchen zeigte sich aber, dass Stickstoffdonorliganden nicht in der Lage sind, stabile Komplexe mit dem Pd(nb)_n-Fragment zu bilden. Setzt man **(43)** mit bipy, N,N'-Dimesityl-1,2-diiminoethan (Mes₂DAD) oder 1-Azadienen bei -25 °C z.B. in THF oder Pentan/Ether um, so bleiben diese Lösungen ebenso empfindlich wie **(43)** selbst. Das heißt, wenn diese Lösungen über -20 °C erwärmt werden, scheidet sich nach einiger Zeit elementares Palladium ab. In einigen Fällen konnte durch Kühlen auf -40 °C der unumgesetzte Ausgangsstoff **(43)** zurückgewonnen werden.

Auch Einleiten von CO₂ in diese Lösungen und anschließendes langsames Erwärmen auf Raumtemperatur führt nicht - wie erwartet - zur Kopplung von Norbornen und CO₂ am Palladiumrumpf sondern zur Zersetzung unter Bildung von elementarem Palladium. Unter den Zersetzungsprodukten wurden keine Carboxylierungsprodukte des Norbornens nachgewiesen.

Diese Untersuchungen zeigen, welchen gravierenden Einfluss den so genannten Platzhalterliganden zukommt. Während es mit elektronenarmen Alkenen wie dba möglich ist selbst aminstabilisierte Palladium(0)-Komplexe zu stabilisieren, ist es bei Verwendung von Norbornen nicht einmal möglich mit stärkeren π -Akzeptorliganden wie N,N'-Dimesityl-1,2-diiminoethan stabile Palladium(0)-Verbindungen zu generieren. Aus diesem Grund sollte der Einfluss solcher Platzhalterliganden auf Selektivität und Reaktivität bei der Verwendung von *in situ* Katalysatorsystemen nicht unterschätzt werden, wie auch Untersuchungen von Herrmann *et al.* zeigen^[134].

Da es nicht gelang, hochreaktive stickstoffligandstabilisierte Precursoren für die Kopplungsreaktionen zu generieren, sollten in weiteren Untersuchungen nun doch spezielle Phosphane zum Einsatz kommen.

Mit ihnen gelingen Ligandaustauschreaktionen ausgehend von **(43)** problemlos, wie Schema 71 am Beispiel eines Ferrocenyldiphosphans ausweist.



Schema 71. [(nb)₃Pd] als Ausgangsstoff in Ligandaustauschreaktionen.

Setzt man (43) mit dippf in THF bei -20 °C um, so bildet sich eine klare orangefarbene Lösung, die auch bei Raumtemperatur stabil ist. Durch Einengen der Reaktionslösung, Übersichten mit Diethylether und lagern bei -20 °C kristallisiert die orangegelbe Verbindung [(dippf)Pd(nb)] (44) in 25 % Ausbeute. Deren exzellente Löslichkeit erschwert die Isolierung und erklärt die geringe Ausbeute. Die NMR-Spektren von (44) entsprechen den Erwartungen und werden deshalb an dieser Stelle nicht diskutiert. Auch die Werte der Elementaranalyse von (44) (C 56,12; H 7,52 %) stimmen gut mit den berechneten Werten (C 56,28; H 7,49 %) überein. Die Struktur von (44) ließ sich durch eine Röntgenstrukturanalyse ermitteln. Die hierfür nötigen Kristalle wurden aus der Mutterlauge in THF/Diethylether bei -20 °C gewonnen. Das ermittelte Strukturmodell eines der beiden im Kristall befindlichen symmetrieunabhängigen Moleküle ist in Abbildung 68 gezeigt.

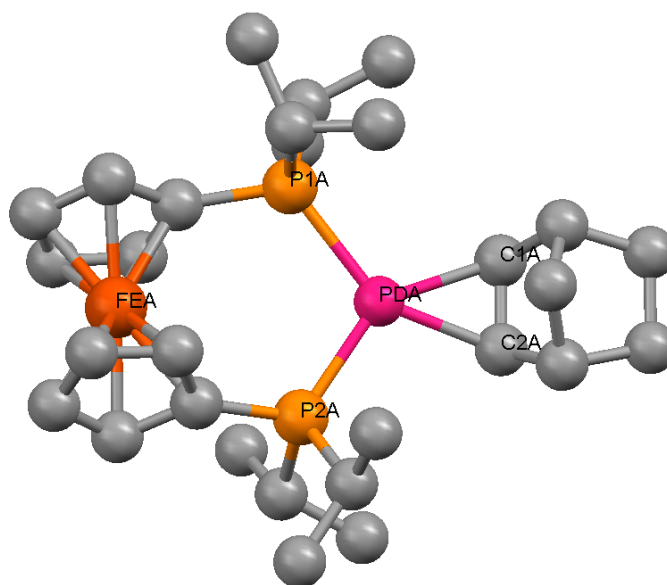
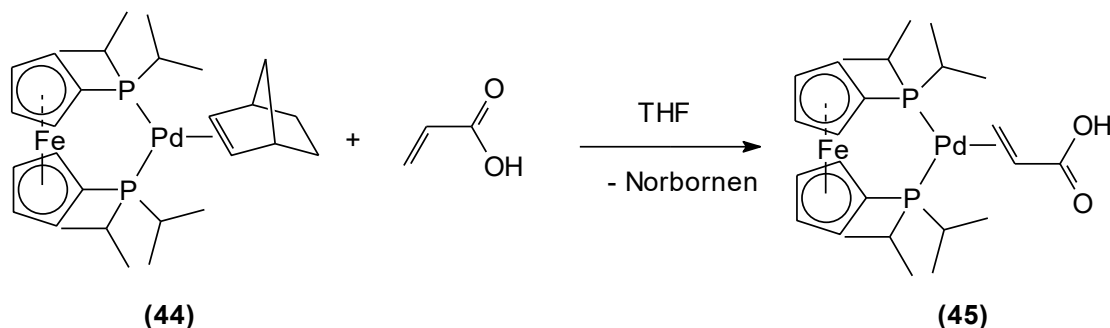


Abb. 68. Molekülstruktur von [(dippf)Pd(nb)] (44) (ohne H-Atome; nur eins von zwei symmetrieunabhängigen Molekülen gezeigt).

Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): PdA-P1A 2,329(3), PdA-P2A 2,307(3), PdA-C1A 2,158(12), PdA-C2A 2,148(12), C1A-C2A 1,439(18), P1A-PdA-P2A 106,86(11), P1A-PdA-C1A 109,2(3), P2A-PdA-C2A 104,9(4), C1A-PdA-C2A 39,0(5).

(44) weist im Molekül planare Chiralität auf, die beiden gefundenen symmetrieunabhängigen Moleküle A und B sind die beiden Enantiomere, d.h. auch im Kristall liegt ein Racemat vor. Die (*i*-Pr)₂P-substituierten Cp-Ringe des Ferrocenliganden weisen in beiden Molekülen eine synclinal gestaffelte Konformation auf (A $\tau = -38,57^\circ$; B $\tau = 35,13^\circ$). Dadurch werden Bisswinkel des Liganden von 106,86° (A) und 107,2° (B) realisiert. Das Palladium(0)-Zentrum ist in *exo*-Position an die Doppelbindung des Norbornens koordiniert. Gegenüber dem homoleptischen Norbornenkomplex (43) ist der Atomabstand C1-C2 aufgeweitet (A 1,439 Å B 1,419 Å (43) 1,383 Å), was wahrscheinlich überwiegend auf eine verstärkte π -Rückbindung durch das Norbornen zurückzuführen ist [132,133].

Die Verbindung (44) setzt sich bei Raumtemperatur nicht mit CO₂ um. Dass diese Substanz aber sehr wohl ein interessanter Ausgangsstoff ist, zeigt die Umsetzung mit Acrylsäure. Dazu wird (44) mit einem Überschuss Acrylsäure versetzt und dann die Reaktionsmischung in THF durch Destillation im Vakuum langsam zur Trockne eingengt (Schema 72).



Schema 72. Umsetzung von (44) mit Acrylsäure.

Das erhaltene orangefarbene, teilweise kristallisierende Öl wird aus Diethylether bzw. THF umkristallisiert und man erhält bei -20 °C (Diethylether) bzw. 5 °C (THF) orangegelbe Kristalle. In Analogie zum Nickel hat sich ein stabiler Acrylsäurekomplex (45) gebildet, in dem die Acrylsäure als Alken an das Palladiumzentrum koordiniert. Während [(dⁱppf)Pd(2,3- η^2 -acrylsäure)] (45) aus Diethylether solvensfrei kristallisiert, erhält man aus THF (45)*THF. Die mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmte Molekülstruktur von (45) ist in Abbildung 69 gezeigt.

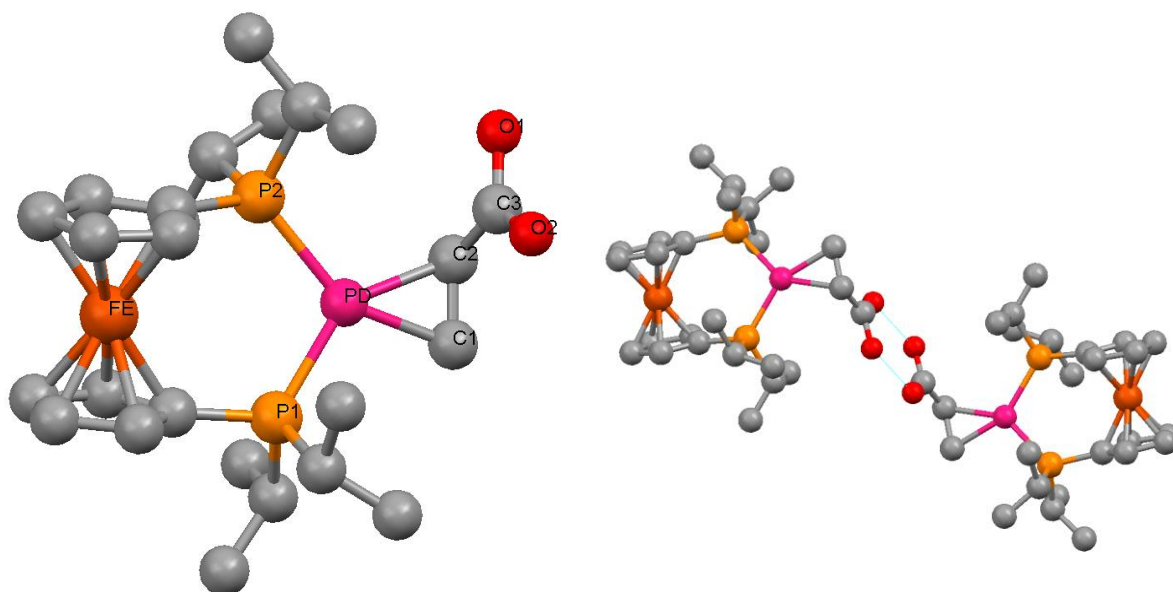
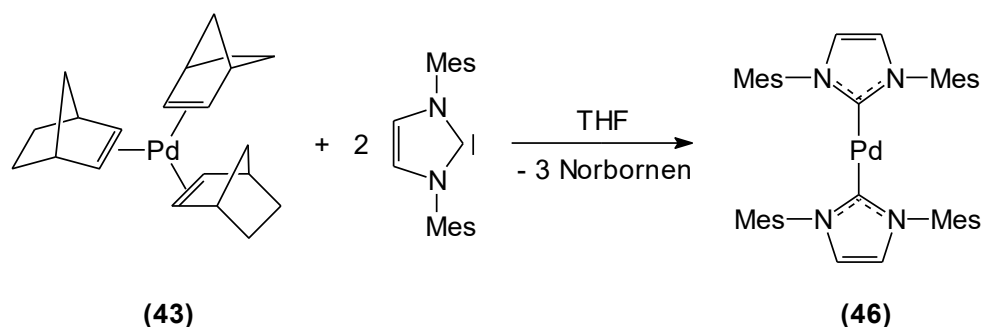


Abb. 69. Molekülstruktur von $[(d'ppf)Pd(2,3-\eta^2\text{-acrylsäure})]$ (**45**) (links) und Dimer (rechts) (ohne H-Atome und kokristallisiertes THF). Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd-P1 2,3116(7), Pd-P2 2,3215(8), Pd-C1 2,100(2), Pd-C2 2,154(2), C1-C2 1,419(3), C2-C3 1,457(3), C3-O1 1,327(3), C3-O2 1,237(3), P1-Pd-P2 105,98(3), P1-Pd-C1 104,35(7), P2-Pd-C2 110,67(7), C1-Pd-C2 38,95(9), Pd-C2-C3 111,32(15), C1-C2-C3 121,6(2).

Wie auch im Ausgangsstoff (**44**) ist in (**45**) das Palladiumzentrum trigonal planar von den Phosphoratomen des Liganden d'ppf (synclinal gestaffelte Konformation $\tau = 24,25^\circ$) und den Doppelbindungskohlenstoffatomen C1 und C2 der Acrylsäure umgeben. Die Carbonsäuregruppe der Acrylsäure ist coplanar zur Doppelbindung C1C2 und bildet eine Wasserstoffbrücke zu einem Nachbarmolekül aus (Abb. 69), so dass (**45**) im Kristall als Dimeres vorliegt.

Die Verbindung (**45**) ist der erste, strukturell charakterisierte Acrylsäurekomplex des Palladiums, in dem die Acrylsäure *side on* als Alken koordiniert ist. Somit ist das Palladium nach Molybdän^[175], Wolfram^[175], Kupfer^[176] und Nickel^[112] das fünfte Metall, mit dem ein Acrylsäurekomplex hergestellt und eindeutig strukturell abgesichert werden konnte.

Um weitere Einblicke in die Reaktivität von $[(nb)_3Pd]$ zu gewinnen, wurden nach Stickstoff- und Phosphordonorliganden auch N-heterocyclische Carbene in Ligandaustauschreaktionen eingesetzt. Dabei liefert die Umsetzung von zwei Äquivalenten IMes mit (**43**) die literaturbekannte Verbindung $[(IMes)_2Pd]$ (**46**) in einer isolierten Ausbeute von 80 % (Schema 73).



Schema 73. Synthese von [(IMes)₂Pd] ausgehend von [(nb)₃Pd].

Die aus Arbeiten von *Herrmann et al.* bekannte Synthese von **(46)** verwendet [(*o*-Tol₃P)₂Pd] als Ausgangsstoff und ist aufgrund der höheren Stabilität des Eduktes zur routinemäßigen Synthese von **(46)** besser geeignet ^[134]. Da von **(46)** noch keine Röntgenstrukturanalyse bekannt ist, wurden einige röntgenfähige Kristalle, die aus Diethylether erhalten wurden, zur Vervollständigung der Daten dafür verwendet (Abb. 70).

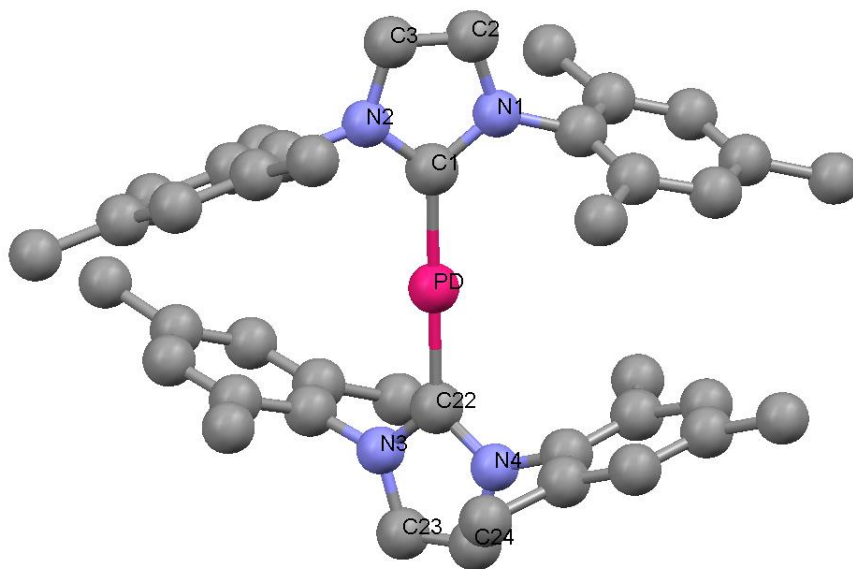


Abb. 70. Molekülstruktur von [(IMes)₂Pd] **(46)** (ohne H-Atome).

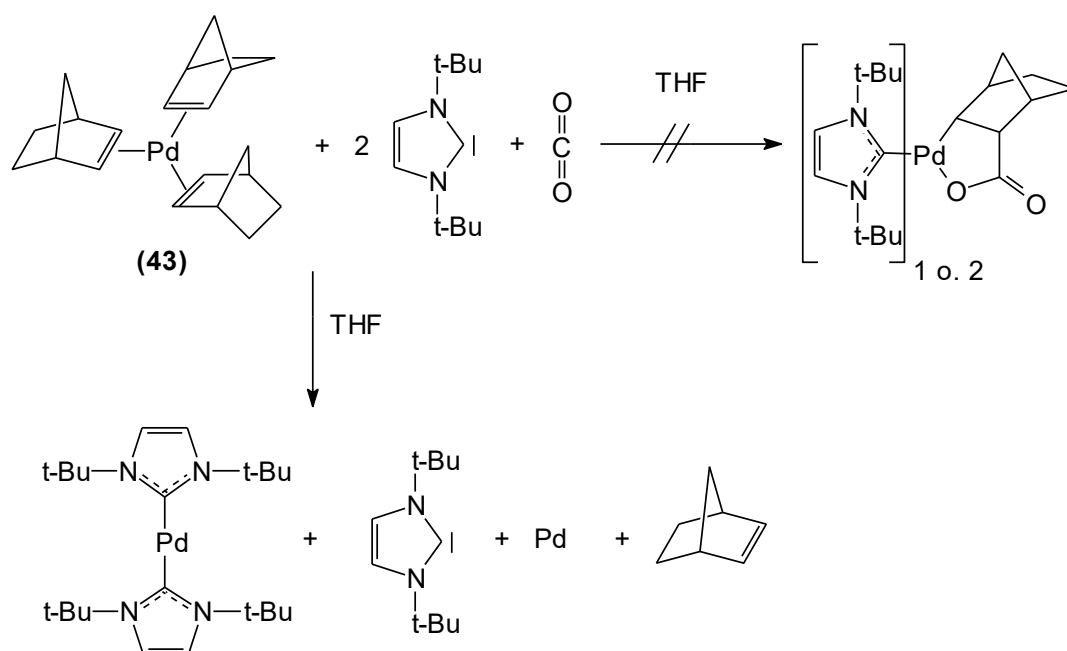
Ausgewählte Abstände (Å) und Winkel (°): Pd-C1 1,999(5), Pd-C22 1,997(5), N1-C1 1,368(6), N2-C1 1,372(6), N1-C2 1,391(6), N2-C3 1,397(6), C2-C3 1,334(7), N3-C22 1,372(6), N4-C22 1,360(7), N3-C23 1,382(7), N4-C24 1,387(7), C23-C24 1,340(9), C1-Pd-C22 178,8(2), N1-C1-N2 102,2(4), N3-C22-N4 102,8(4).

Wie bei anderen strukturell charakterisierten (NHC)₂Pd-Komplexen auch, wird im 14VE-Komplex **(46)** eine nahezu lineare Anordnung der Liganden am Palladiumzentrum (C1-Pd-C22 178,8 °) beobachtet.

Während die analogen Derivate [(IMes)₂Ni] und [(IMes)₂Pt] zueinander isostrukturell sind und isomorphe Kristalle (Raumgruppe Pbca) bilden ^[135], kristallisiert **(46)** aus Diethylether in der Raumgruppe P2₁/c. Auffälligster Unterschied zwischen den drei Molekülstrukturen ist der deutlich kleinere Winkel zwischen den Ebenen der beiden Imidazolringe in **(46)**. Für die Nickel- und Platinverbindung wurden hier Winkel von 53 ° bzw. 51 ° gemessen; der Winkel im Pd(0)-Carben-Komplex **(46)** beträgt hingegen nur knapp 44 °.

Mit **(46)** steht nun ein interessanter Ausgangsstoff für Untersuchungen zur Kopplung von CO₂ und ungesättigten Substraten zur Verfügung, da bisher keine derartigen Untersuchungen mit carbenstabilisierten Palladiumverbindungen durchgeführt wurden. Erste Katalyseversuche zu einer palladiumkatalysierten Pyronsynthese führen allerdings nicht zu den gewünschten Ergebnissen. Bisher lassen sich keine Produkte, in die Kohlendioxid eingebaut wurde, sicher nachweisen.

Auch eine Umsetzung von I^tBu (1,3-Di-*t*-butylimidazol-2-yliden) mit **(43)** und CO₂ führt nicht zu einer Kopplung von Norbornen und CO₂ (Schema 74), sondern lediglich zur Bildung von [(I^tBu)₂Pd] und zu Zersetzungsprodukten dieser Verbindung (elementares Palladium, I^tBu).

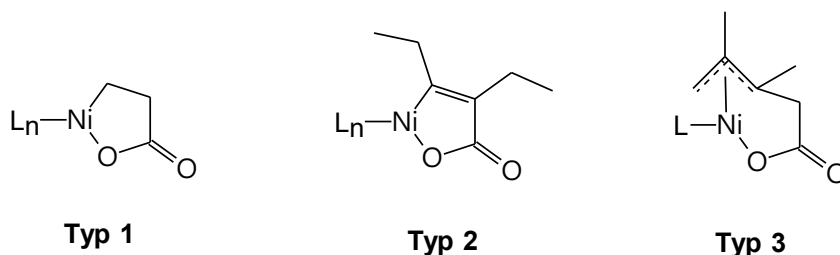


Schema 74. Umsetzung von **(43)** mit I^tBu und CO₂.

Dennoch erscheinen weitere Versuche mit carbenstabilisierten Palladium(0)verbindungen prinzipiell aussichtsreich.

3. Zusammenfassung

Im Zentrum der in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen standen spezielle Organometallverbindungen des Nickels, sogenannte Nickelalactone bzw. nickelacyclische Carboxylate. Dabei wurden drei verschiedene Typen dieser Verbindungen in die Untersuchungen einbezogen.



Die Synthese dieser Substanzen ist unter anderem über eine nickellassistierte oxidative Kopplung von Kohlendioxid und ungesättigten Substraten möglich, sodass diese Reaktion eine Möglichkeit eröffnet, CO₂ zu aktivieren und unter C-C-Verknüpfung in organische Substanzen einzubauen. Nickelacyclische Carboxylate sind außerdem postulierte Intermediate hypothetischer aber auch bereits realisierter Katalysen unter Nutzung von CO₂.

Dennoch sind vergleichsweise wenige, gut charakterisierte Nickelalactone bekannt. Um das Potential nickelacyclischer Carboxylate in der organischen Synthese voll ausschöpfen zu können, war es nötig eine größere Anzahl dieser Verbindungen zu synthetisieren und zu charakterisieren.

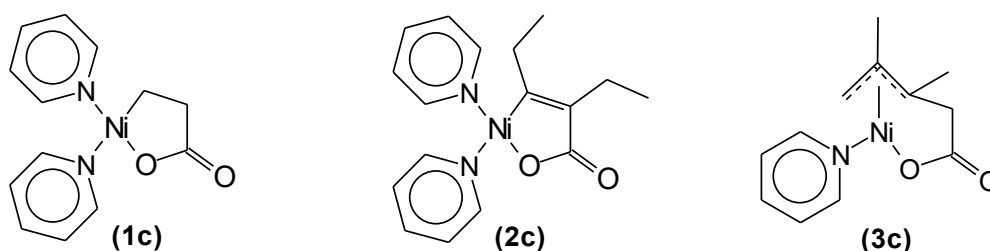
Im Rahmen dieser Arbeit wurden nickelacyclische Carboxylate der Typen **1-3** dargestellt, mittels Elementaranalysen, Massenspektrometrie, NMR-Spektrometrie, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen charakterisiert und hinsichtlich ihrer Reaktivität untersucht. Bei einigen Derivaten treten Folgereaktionen auf, die ebenfalls untersucht wurden. Soweit möglich wurden dabei entstehende Reaktionsprodukte isoliert und mit oben genannten Methoden charakterisiert.

Außerdem wurde die Reaktivität ausgewählter Derivate gegenüber verschiedenen organischen Substraten in stöchiometrischen Reaktionen untersucht und entstehende Reaktionsprodukte identifiziert und charakterisiert.

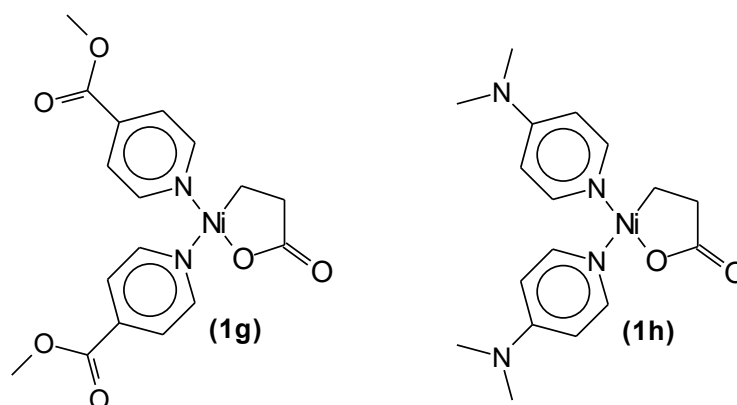
Ein weiterer Aspekt dieser Arbeit beschäftigt sich mit dem Versuch, die metallassistierte Kopplung von ungesättigten Substraten mit CO₂ in neue katalytische Reaktionen zu überführen. Zu diesem Zweck wurden auch Untersuchungen am Palladium durchgeführt.

Im Einzelnen wurden folgende Ergebnisse erzielt:

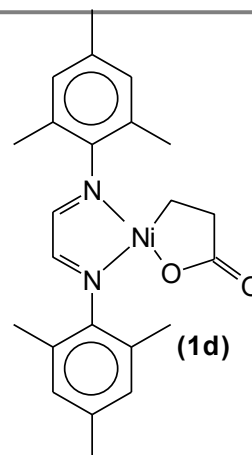
1. Die pyridinstabilisierten Verbindungen **(2c)** und **(3c)** wurden erstmals durch Ligandaustausch aus den entsprechenden tmeda-stabilisierten Komplexen synthetisiert, charakterisiert und im Fall von **(2c)** auch röntgenstrukturanalytisch gesichert. Aufgrund der leichten Substituierbarkeit der Pyridinliganden sind diese Komplexe, ebenso wie die bereits bekannte Verbindung **(1c)**, gute Ausgangsstoffe für Ligandaustauschreaktionen.



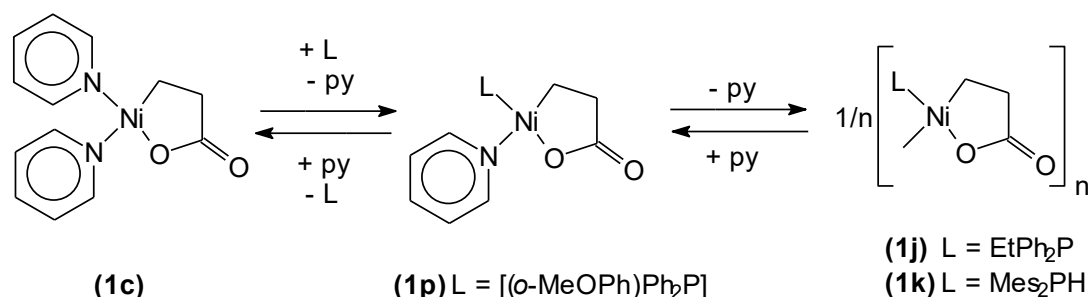
2. Ebenso wie Pyridin lassen sich auch andere Pyridinderivate als Liganden in nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** einführen. So konnten durch Ligandaustausch, ausgehend von **(1c)**, die entsprechende Derivate mit Isonicotinsäuremethylester **(1g)** und 4-Dimethylaminopyridin **(1h)** erhalten und strukturell charakterisiert werden. Ein Vergleich ihrer NMR-Spektren mit denen der bekannten pyridin- bzw. 4-picolinstabilisierten Verbindungen zeigt eine eindeutige Korrelation der Signallagen der CH₂-Gruppen der nickelacyclischen Carboxylate mit der Basizität der verwendeten Liganden. Dabei verursachen stärker basische Pyridinderivate eine Hochfeldverschiebung dieser Signallagen.



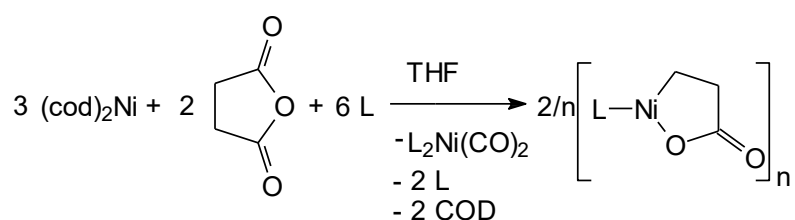
3. Durch Ligandaustausch ausgehend von **(1c)** gelingt es erstmalig, ein 1,4-Diaza-1,3-dien-stabilisiertes nickelacyclisches Carboxylat zu synthetisieren. Die tiefblaue Verbindung **(1d)** konnte durch hochauflösende Massenspektrometrie und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.



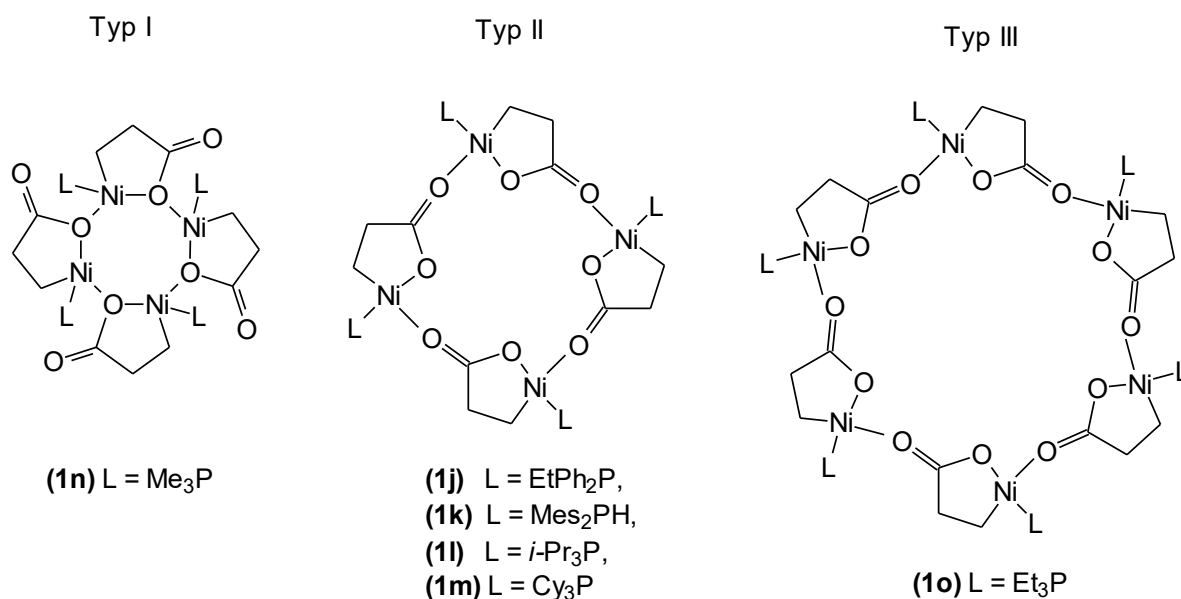
4. Die Verwendung einzähliger Phosphanliganden in Ligandaustauschreaktionen ausgehend von **(1c)** führt, in Abhängigkeit vom eingesetzten Liganden, zur Bildung mononuklearer Nickelacyclen mit gemischtem Neutralliganddonorsatz (Phosphan + py) z.B zu Verbindung **(1p)** oder zu oligomeren nickelacyclischen Carboxylaten **(1j)** und **(1k)**, entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung:



5. Weitere oligomere nickelacyclische Carboxylate des Typs **1** lassen sich durch Reaktion von Bernsteinsäureanhydrid mit phosphanstabilisierten Nickel(0)-Verbindungen generieren.



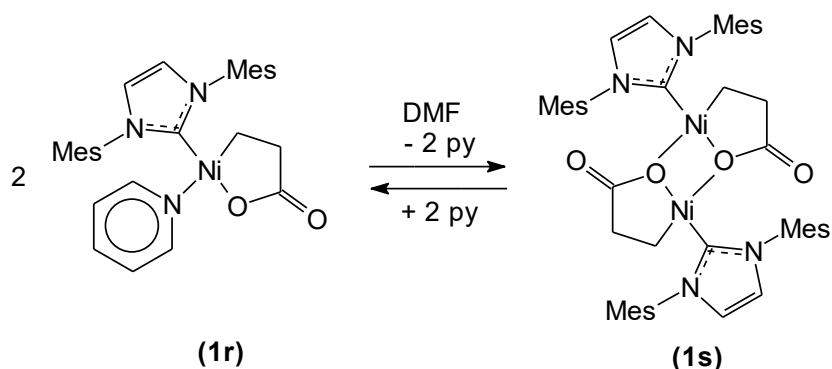
Die erhaltenen Verbindungen **(1j-1o)** wurden vollständig charakterisiert und ihre Molekülstrukturen wurden mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt. In Abhängigkeit vom Kegelwinkel des eingesetzten Phosphans werden drei unterschiedliche Typen I-III (2 verschiedene Tetramere und ein Hexamer) von Oligomeren gebildet werden. Dabei werden zwei unterschiedliche Verknüpfungsmuster (Ni-O-Ni oder Ni-O...C...O-Ni) zwischen den Monomeren beobachtet.



Die Basizität der eingesetzten Phosphane hat keinen Einfluss auf den Typ des gebildeten Oligomeren.

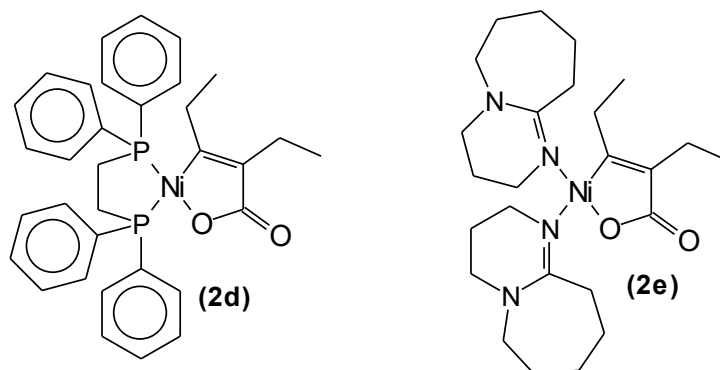
6. Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie in Lösung (THF bzw. Toluol) und als Verreibung in Nujol zeigen, dass die phosphanstabilisierten Oligomeren der Typen I und II jeweils auch in Lösung die dominierende Spezies sind. Im Gegensatz dazu zeigt sich, dass das Hexamere II nicht stabil ist und in Lösung mindestens zwei Spezies mit unterschiedlichem Verknüpfungsmuster vorliegen.

7. Bei Verwendung des N-heterocyclischen Carbens (NHC) IMes in Ligandaustauschreaktionen ausgehend von **(1c)** lassen sich, je nach Reaktionsbedingungen die carbenstabilisierten Nickelacyclen **(1r)** und **(1s)** isolieren. Bei diesen beiden Verbindungen, die mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden konnten, handelt es sich um die ersten NHC-stabilisierten Nickelacyclen des Typs 1.



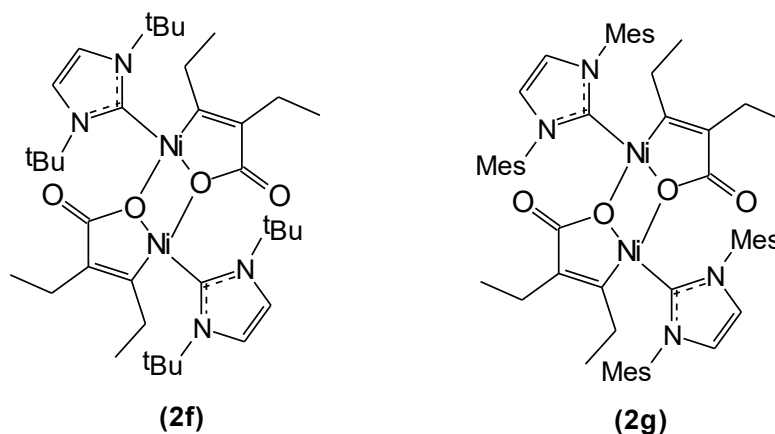
In Lösungen von **(1r)** in DMF stellt sich durch Eliminierung von Pyridin ein Gleichgewicht zwischen **(1r)** und **(1s)** ein. Bei Verbindung **(1s)** handelt es sich um eine dimere Typ-1-Verbindung. Das heißt, die Verwendung von NHC-Liganden führt zur Bildung eines vierten Typs von Oligomeren. Verantwortlich dafür ist wahrscheinlich die veränderte Ligandengeometrie im Vergleich zu den Phosphanliganden.

8. Durch Ligandaustauschreaktionen bzw. durch oxidative Kopplung von 3-Hexin und CO₂ am ligandstabilisierten Nickel(0)-Rumpf wurden neue Derivate des Typs **2** mit 1,2-Bisdiphenylphosphinoethan **(2d)** bzw. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en **(2e)** synthetisiert. Beide Verbindungen wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie als auch mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.



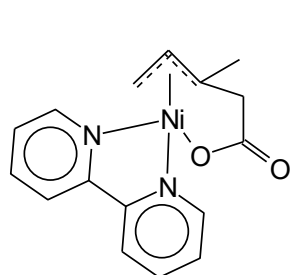
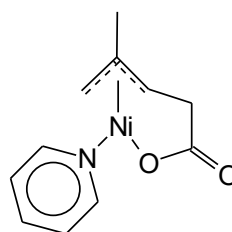
Verbindung **(2d)** ist somit die erste phosphanstabilisierte Verbindung des Typs **2**, die strukturell charakterisiert werden konnte.

9. Bei Verwendung der NHC-Liganden *t*Bu und IMes in Ligandaustauschreaktionen ausgehend vom Pyridinkomplex **(2c)** können die dimeren, carbenstabilisierten Komplexe **(2f)** und **(2g)** isoliert werden. Diese beiden Verbindungen sind die ersten NHC-stabilisierten Verbindungen des Typs **2** und gleichzeitig die ersten oligomeren Nickelacyclen dieses Typs.

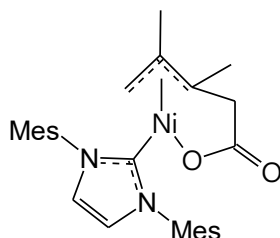
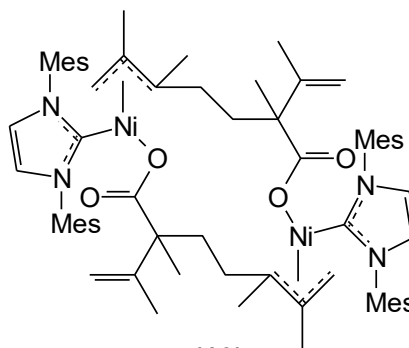


Von **(2f)** liegt das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse vor.

10. Untersuchungen zur Kopplung von 1,3-Dienen und CO₂ an Nickel(0)-Zentren zeigen, dass unterschiedliche 1,3-Diene mit extrem unterschiedlicher Geschwindigkeit (Butadien >> Isopren >> 2,3-Dimethylbutadien) reagieren. Das führt zur Anreicherung von reaktiveren Verunreinigungen (z.B. <0,5% Isopren in 2,3-Dimethylbutadien) in den entstehenden nickelacyclischen Carboxylaten des Typs **3**, wenn ein Überschuss 1,3-Dien eingesetzt wird. Auf diese Weise wurden die vom Isopren abgeleiteten Verbindungen [(bipy)Ni(CH₂–CH–C(Me)–CH₂–COO)] **(3d)** und [(py)Ni(CH₂–C(Me)–CH–CH₂–COO)] **(3e)** bei Umsetzungen mit 2,3-Dimethylbutadien isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

**(3d)****(3e)**

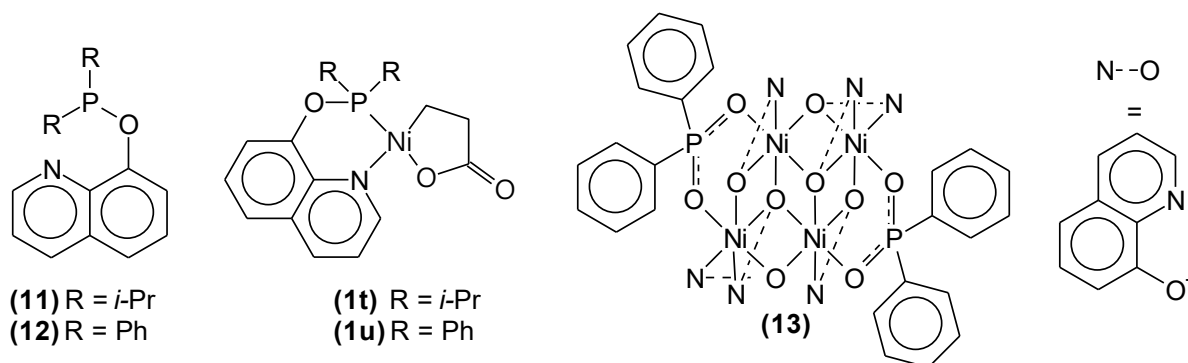
11. Ebenso wie bei den Verbindungen des Typs **1** und **2** gelingt auch bei Nickelalactonen des Typs **3** die Einführung eines NHC-Liganden durch Ligandaustausch. Als Ausgangsstoff wurde der Komplex [(tmeda)Ni(CH₂–C(Me)–C(Me)–CH₂COO)] **(3a)** verwendet. Die entstandene Verbindung **(3i)** wurde unter anderem mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert.

**(3i)****(10)**

Eine Umsetzung von [(IMes)₂Ni] mit 2,3-Dimethyl-1,3-butadien und CO₂ führt jedoch nicht zu **(3i)**, sondern zum Komplex [(IMes)Ni(C₁₂H₂₀COO)]₂ **(10)**. Erster Schritt der Bildung von

(10) ist dabei die Kopplung von zwei Dienen. Dem schließt sich die Insertion von CO_2 und die Dimerisierung durch Ligandaustausch an.

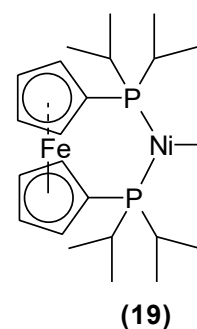
12. Bei Verwendung der erstmalig synthetisierten 8-Oxychinolylphosphinite (11) und (12) in Ligandaustauschreaktionen ausgehend von $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1c) wurden die neuen nickelacyclischen Carboxylate $[(11)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1t) und $[(12)\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (1u) isoliert und charakterisiert.



Von der stabilen Verbindung (1t) liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor. Im Gegensatz dazu ist Verbindung (1u) in DMF-Lösung nicht stabil und geht Folgereaktionen ein. Diese wurden mittels NMR verfolgt. Lässt man am Endpunkt dieser Reaktion Sauerstoff zu der Lösung Zutreten, kristallisiert im Verlauf einiger Tage die neue tetranukleare Nickelverbindung $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_6(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2]$ (13).

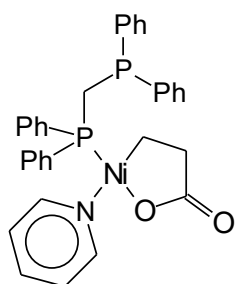
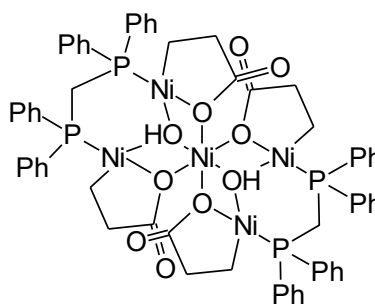
13. Untersuchungen zum Mechanismus der Bildung von (13) zeigen, dass der erste Schritt die reduktive Entkopplung des nickelacyclischen Carboxylates zu Ethen und CO_2 unter Ausbildung einer Nickel(0)-Verbindung ist. Ein Beleg dafür ist, dass auch die Nickel(0)-Verbindung $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ bei Umsetzung mit (12) letztendlich nach Zutritt von Sauerstoff (13) liefert. Unterbleibt die Zufuhr von Sauerstoff, können stattdessen $[(\text{Ph}_2\text{PH})_4\text{Ni}]$ (15) und $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_8]$ (16) als Produkte dieser Reaktion identifiziert werden.

14. In Untersuchungen am postulierten Katalysezyklus einer hypothetischen Acrylsäuresynthese aus Ethen und CO_2 gelang es, die Verbindung $[(\text{d}^i\text{ppf})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (19) zu synthetisieren, zu charakterisieren und ihre Molekülstruktur mittels Röntgenstrukturanalyse zu bestimmen (d^ippf = 1,1'-Bisdiphenylphosphinoferrocen). Damit liegen nun erstmals, zusammen mit den bereits bekannten Verbindungen

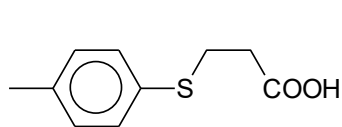
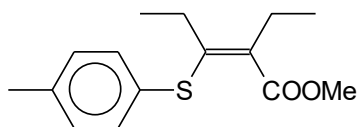
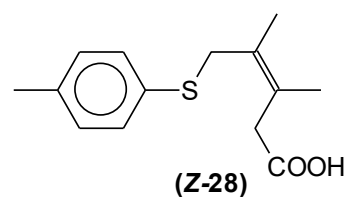
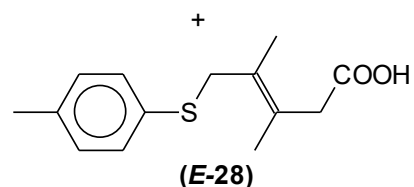


$[(d^1ppf)Ni(C_2H_4COO)]$ und $[(d^1ppf)Ni(acrylsäure)]$, drei der postulierten Intermediate, stabilisiert mit dem gleichen Liganden, vor.

15. Bei Untersuchungen im System $[(py)_2Ni(C_2H_4COO)]/dppm$ konnten Verbindungen $[(dppm)(py)Ni(C_2H_4COO)]$ (**1y**) und $[\{(\mu-dppm)(Ni(C_2H_4COO))_2\}_2Ni(OH)_2] \cdot 4THF$ (**25**) ($dppm = 1,1$ -Bisdiphenylphosphinomethan) isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Die pentanukleare Verbindung (**25**) ist das erste nickelacyclische Carboxylat des Typs **1**, welches mit einem anorganischen Liganden (hier $Ni(OH)_2$) stabilisiert wird.

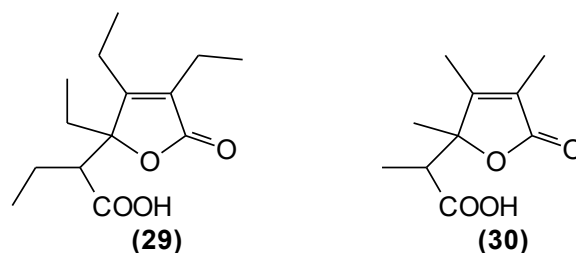
**(1y)****(25)**

16. Nickelacyclische Carboxylate der Typen **1-3** können mit organischen Disulfiden umgesetzt werden. Bei dieser neuen Reaktion, die mit Bis-*p*-tolyl-disulfid als Modells substrat untersucht wurde, entstehen die zum Teil noch nicht beschriebenen Carbonsäurederivate (**26-28**).

**(26)****(27)****(Z-28)****(E-28)**

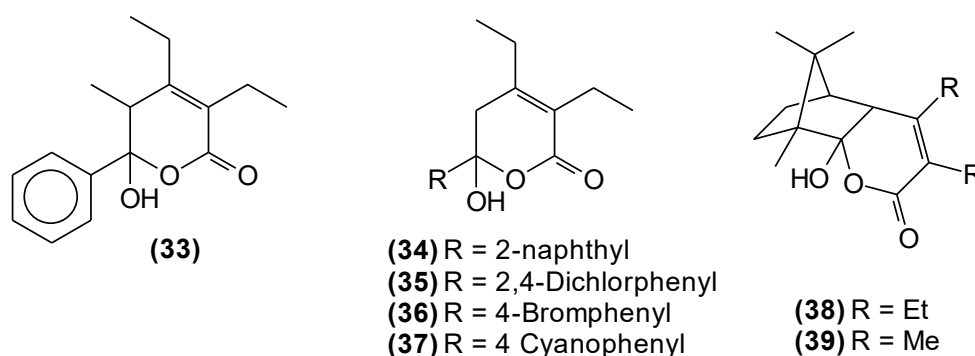
Durch C-S-Bindungsknüpfung entstehen dabei Thioetherfunktionalitäten.

17. Die Reaktion der 2,2'-bipyridinstabilisierten Nickelacyclen $[(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]$ (**2b**) bzw. $[(bipy)Ni(C(Me)=C(Me)-COO)]$ mit N-Bromsuccinimid in der Stöchiometrie 2 zu 1 liefert die z. T. neuen Carbonsäurederivate 2-(2,3,4-Triethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)buttersäure (**29**) bzw. 2-(2,3,4-Trimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)propionsäure (**30**).



Die Bildung dieser Verbindungen erfolgt über einen radikalischen Mechanismus.

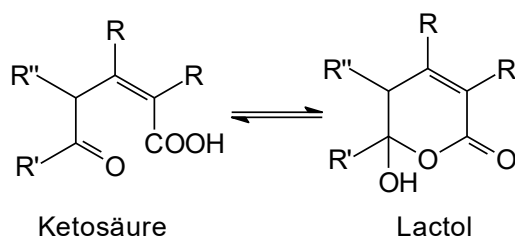
18. Die Umsetzung ausgewählter nickelacyclischer Carboxylate des Typs **2** ((**2b**) und (**2c**)) mit verschiedenen α -Bromketonen führt, nach wässriger Aufarbeitung, zu neuen 6-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on-Derivaten (**33-39**) in guten Ausbeuten.



Somit ermöglicht diese neue C-C-Kupplungsreaktion den Aufbau dieser organischen Derivate letztendlich nickelassistent aus einem Alkin, einem α -Bromketon und CO_2 . Dabei werden funktionelle Gruppen wie Estergruppierungen, Halogensubstituenten an aromatischen Resten und Nitrilfunktionen toleriert. Weitere Untersuchungen zeigten, dass auch α -Bromester sowie z.T. auch α -Chlorketone als Substrate eingesetzt werden können.

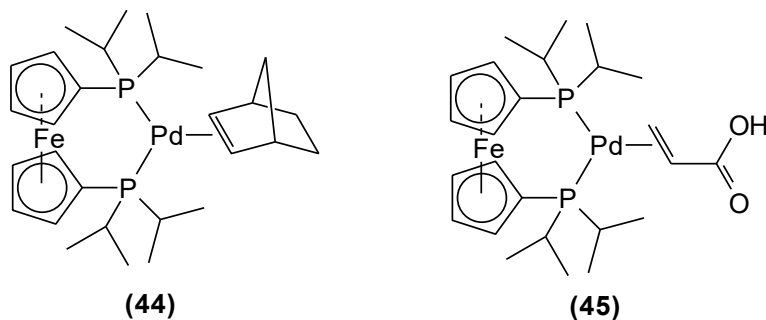
Am Beispiel der Synthese von (**33**) konnte ebenfalls gezeigt werden, dass diese Reaktion auch als „Eintopfsynthese“, ausgehend von $[(\text{cod})\text{Ni}]$, 3-Hexin, CO_2 und α -Brompropioiphenon durchgeführt werden kann. Eine Isolierung des nickelacyclischen Carboxylates ist nicht nötig.

19. 6-Hydroxy-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on-Derivate liegen in Lösung (CHCl_3) im Gleichgewicht mit den entsprechenden Ketosäuren vor.



Durch Variation der Substituenten in 6-Position konnte gezeigt werden, dass stärker elektronenziehende Substituenten in dieser Position das Gleichgewicht zugunsten der Lactolform verschieben.

20. Bei Verwendung der Palladium(0)-Verbindung $[(nb)_3Pd]$ (**43**) (nb = Norbornen) als Ausgangsstoff war es möglich, die neuen Palladium(0)-Verbindungen $[(dippf)Pd(nb)]$ (**44**) und $[(dippf)Pd(\eta^2\text{-acrylsäure})]$ (**45**) durch Ligandaustauschreaktionen darzustellen.



Die Struktur beider Komplexe konnte durch Röntgenstrukturanalyse abgesichert werden.

4. Experimenteller Teil

4.1. Arbeitstechnik

Da viele der synthetisierten und untersuchten Verbindungen oxidationsempfindlich sind, wurde soweit nicht anders beschrieben, unter Argon als Schutzgas gearbeitet. Dabei kamen die üblichen Schlenktechniken zum Einsatz ^[177].

Tetrahydrofuran, Diethylether, Toluol, Pentan und Hexan wurden mit Kaliumhydroxid vorgetrocknet und anschließend über Natrium/Benzophenon destilliert. DMF, Pyridin, tmeda und Isonicotinsäuremethylester wurden über Calciumhydrid getrocknet und destilliert. Ethanol wurde über Mg getrocknet und destilliert. Bernsteinsäureanhydrid (BSA) wurde aus Toluol umkristallisiert.

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei, Aldrich, Acros Organics, Chempur, Fluka, Lancaster und Strem gekauft und zumeist ohne weitere Reinigung eingesetzt.

$[(L)Ni(C_2H_4COO)]$ ^[67,108], $[(L)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]$ ^[47,48], $[(L)Ni(CH_2\cdots C(Me)\cdots C(Me)-CH_2-COO)]$ ^[57] (L = bipy, tmeda), $[(L')Ni(C_2H_4COO)]$ ^[107] (L' = dmp, 2 x py, 2 x 4-H₂N-py), IMes ^[178], $[(IMes)_2Ni]$ ^[135], $[(cod)_2Ni]$ ^[179], und $[(nb)_3Pd]$ ^[174] wurden entsprechend den Literaturangaben hergestellt.

4.2. Analytische Methoden

4.2.1. NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden mit folgenden Geräten aufgenommen: BRUKER Avance 200 und BRUKER Avance 400. Die chemischen Verschiebungen (δ) in ppm, wurden, im Falle der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren relativ zum Lösungsmittelsignal angegeben. Im Fall der ³¹P-NMR-Spektren diente 85%-ige Phosphorsäure als externer Standard.

Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: Singulett (s), Dublett (d), Triplett (t), Quartett (q), Multiplett (m), Pseudotriplett (pt) u.s.w. . Die Kopplungskonstanten J wurden in Hertz (Hz) angegeben, wobei der hochgestellte Zahlenindex die Reichweite der Kopplung angibt und in Klammern die koppelnden Kerne angegeben sind.

Zur Zuordnung der Signale wurden bei vielen Verbindungen zweidimensionale NMR-Experimente (¹H-¹H-COSY-, NOE-, HSQC-, HMBC-Messungen) durchgeführt. In einigen Fällen wurden die Signallagen von Kohlenstoffatomen, welche bei eindimensionalen ¹³C-NMR-Experimenten nicht detektiert werden konnten, durch HMBC-Experimente bestimmt.

4.2.2. Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem PERKIN ELMER System 2000 FT-IR-Spektrometer gemessen. Die Proben wurden als Verreibung in Nujol durch KBr-Scheiben, als KBr-Pressling oder als Lösung in THF oder Toluol in einer CaF₂-Küvette (0,11 mm) vermessen. Die Schwingungsbanden werden in Wellenzahlen ν in cm⁻¹ angegeben. Die Intensität der Bande wurde wie folgt gekennzeichnet: vs (sehr stark), s (stark), m (mittel), w (schwach).

4.2.3. Massenspektrometrie

Die Messung der Massenspektren der Proben erfolgte an einem FINNIGAN MAT SSQ 710 und MAZ 95 XL. Die jeweils verwendete Ionisierungsmethode ist in Klammern angegeben. Die wichtigsten Fragmentationen sind in m/z-Werten (Masse/Ladung) aufgeführt. In Klammern erfolgt die Angabe der Intensität in %, relativ zum Basispeak des Spektrums.

4.2.4. Elementaranalysen

C,H,N-Analysen wurden im Institut für Organische und Makromolekulare Chemie, FSU Jena an einem ELEMENTAR Vario EL III durchgeführt.

4.2.5. Gaschromatographie

GC-MS: VARIAN Gas Chromatograph, Säule: CHROMPACK CP-Sil-5CB, Trägergas: Helium; Temperaturprogramm: 50 °C, 2 min isotherm; Heizrate: 20 °C/min, Endtemperatur 300 °C; Detektion: MAZ 95 XL.

GC-IR: CHROMPACK CP 9000, Säule: CHROMPACK CP SIL-5CB, Trägergas: Wasserstoff, Temperaturprogramm: 50 °C, 2 min isotherm; Heizrate: 20 °C/min, Endtemperatur 300 °C; Detektion: PERKIN ELMER System 2000 FT-IR-Spektrometer mit GC-Interface.

4.2.6. Röntgenstrukturanalysen

Die kristallographischen Strukturbestimmungen sowie die Messung der Reflexintensitäten wurden mit einem Nonius KappaCCD-Diffraktometer unter Verwendung von Mo-K α -Strahlung durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei 183 K. Es wurden Lorenz- und Polarisationskorrekturen durchgeführt; eine Absorptionskorrektur erfolgte nicht ^[180,181].

Abweichend davon wurden die Messungen der Verbindungen **(1y)**, **(16)** und **(41)** an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) bei 120 K durchgeführt, wobei ein BRUKER „Smart“ CCD-camera system zum Einsatz kam ^[182]. Für die Messungen wurde

monochromatische Strahlung der Wellenlängen $\lambda = 0,50915 \text{ \AA}$ (Verbindung **(41)**) und $\lambda = 0,46409 \text{ \AA}$ (Verbindungen **(1y)** und **(16)**) verwendet.

Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst (SHELXS ^[183]), wobei der größte Teil der Nichtwasserstoffatome lokalisiert wurde. Durch Differenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELXL-97 ^[184]). Die Wasserstoffatome wurden zumeist in den geometrisch idealisierten Positionen berechnet und in die Verfeinerung mit dem 1,2 – 1,5-fachen isotropen Temperaturfaktor des entsprechenden Nichtwasserstoffatom, an dem das H-Atom gebunden ist, einbezogen ^[184]. Für die Darstellung der Strukturen wurde in dieser Arbeit das Programm Mercury 1.4 (CCDC) verwendet. Die Nummerierung der Atome in den graphischen Darstellungen der Moleküle folgt nicht der IUPAC-Nomenklatur. Desweiteren war es programmbedingt nicht möglich, Kleinbuchstaben bei der Beschriftung der Atome in den graphischen Darstellungen zu verwenden. Deshalb wurde wie folgt beschriftet: NI = Nickel, PD = Palladium, CL = Chlor, BR = Brom.

Details zu den Einkristall-Röntgenstrukturanalysen sind im Anhang aufgeführt.

4.3. Darstellung von Liganden

4.3.1. Synthese von Diisopropyl-8-oxychinolylphosphinit (**11**)

1,73 g (11,9 mmol) 8-Hydroxychinolin wurden in einer Mischung aus 25 ml trockenem THF und 4 ml Triethylamin gelöst. Die Lösung wurde auf $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise unter kräftigem Rühren mit 1,81 g (11,9 mmol) Chlordiisopropylphosphan in 10 ml THF versetzt, wobei sich ein weißer Niederschlag (Et_3NHCl) bildete. Nach beendeter Zugabe wurde auf RT erwärmt und eine Stunde gerührt. Anschließend wurde die Lösung klarfiltriert und bei RT unter vermindertem Druck zur Trockne eingengt. Das resultierende blassgrüne Öl wurde unter kräftigem Rühren am Ölpumpenvakuum getrocknet und danach in 13 ml Pentan gelöst. Aus dieser Lösung kristallisierte bei $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ unumgesetztes 8-Hydroxychinolin aus und wurde durch Filtration über eine Schlenkfritte abgetrennt. Die Mutterlauge wurde anschließend per Kälteedestillation zur Trockne eingengt und das zurückbleibende blassgrüne Öl wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,05 g (34 % d. Th.) Diisopropyl-8-oxychinolylphosphinit (**11**) (Rohprodukt)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): 1,13 (6H, dd, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H-}^{31}\text{P}) = 16,0 \text{ Hz}$, CH_3); 1,28 (6H, dd, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6,8 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H-}^{31}\text{P}) = 11,2 \text{ Hz}$, CH_3); 2,15 (2H, sept, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2 \text{ Hz}$, P-CH); 7,34 (1H, dd, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 4,0 \text{ Hz}$, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 8,0 \text{ Hz}$, CH); 7,37-

7,43 (2H, m, CH); 7,51 (1H, m, CH); 8,07 (1H, dd, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,0$ Hz, CH); 8,90 (1H, dd, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,6$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4,0$ Hz, CH) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3): 160.5 (s) ppm.

4.3.2. Synthese von Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit (12)

Zu einer Lösung von 2,2 g (15,2 mmol) 8-Hydroxychinolin in einer Mischung aus 20 ml Ether und 4 ml Et_3N wurde unter Rühren bei 0 °C langsam 3,35 g (15,2 mmol) Chlordiphenylphosphin in 10 ml Ether getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch eine halbe Stunde gerührt. Nun wurde das entstandene Et_3NHCl über eine Schlenkfritte abfiltriert, mit 10 ml Ether gewaschen und die resultierende klare Lösung (+ Waschether) wurde zur Trockne eingengt. Das entstandene Öl wurde am Ölpumpenvakuum getrocknet und ohne weitere Reinigung weiterverwendet.

Ausbeute: 4,34 g (87%) Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit (12) (Rohprodukt).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NOP}$, $M = 329,3$ g/mol): C 76,52 (76,59); H 5,08 (4,90); N 4,18 (4,25) %.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): 7,35-7,50 (10H, m, CH); 7,77-7,87 (4H, m, CH), 8,10 (1H, dd, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,7$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,3$ Hz, CH); 8,93 (1H, dd, $^4J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 1,7$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 4,2$ Hz, CH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz, CDCl_3): 7,2 (d, $J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 13,2$ Hz, CH); 121,4 (CH); 122,0 (CH); 126,4 (CH); 128,4 (d, $^3J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,8$ Hz, $4 \times m\text{-CH Ph}$); 129,5 ($2 \times p\text{-CH Ph}$); 129,7 (C); 130,8 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 22,3$ Hz, $4 \times o\text{-CH Ph}$); 135,7 (CH); 141,7 (C); 141,8 (d, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 17,5$ Hz, $2 \times i\text{-C Ph}$); 149,3 (CH); 153,6 (d, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 8,9$ Hz, O-C) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): 120,7 (s).

MS (DEI): $m/z = 329$ (M^+ , 93%), 252 ($\text{M}^+ - \text{Ph}$, 100%), 204 (79), 183 (75), 175 ($\text{M}^+ - 2 \times \text{Ph}$, 54%), 128 ($\text{C}_9\text{H}_6\text{N}^+$, 19%), 89 (42%), 77 (Ph^+ , 66%).

Farblose Kristalle dieser Verbindung können durch Umkristallisation aus Ether erhalten werden.

4.4. Darstellung von metallacyclischen Carboxylaten und Koordinationsverbindungen des Nickels

Die Vorschriften zur Synthese der neuen pyridinstabilisierten Verbindungen (2c) und (3c) wurden bereits veröffentlicht ^[185] und sind aus diesem Grund an dieser Stelle nicht noch einmal aufgeführt.

Das gleiche gilt auch für die phosphanstabilisierten oligomeren Nickelacyclen (**1j-o**)^[114]. Deshalb sollen hier beispielhaft nur die Synthese von (**1n**) (siehe Abschnitt 4.4.5.) und eine alternative Synthesestrategie für (**1k**) (Abschnitt 4.4.6.) beschrieben werden.

4.4.1. Synthese von [(Mes₂DAD)Ni(C₂H₄COO)] (**1d**)

0,51 g festes N,N'-Dimesityl-1,4-diaza-1,3-dien (MesDAD) (1,73 mmol) wurde unter kräftigem Rühren zu einer Suspension von 0,50 g, grünem [(py)₂Ni(C₂H₄COO)] (**1c**) (1,73 mmol) in 15 ml DMF hinzugefügt. Nach 30-minütigem Rühren bei RT wurde der entstandene blauviolette Feststoff über eine Schlenkfritte von der Lösung abgetrennt und zweimal mit THF gewaschen. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das so isolierte Produkt ist schwerlöslich in THF, DMF und DMSO.

Ausbeute: 0.52 g (71 % d. Th.) blauviolett (**1d**).

Elementaranalyse (berechnet für C₂₃H₂₈N₂NiO₂, M = 423,18 g/mol): C: 64,64 (65,28); H: 6,46 (6,67); N: 6,58 (6,62) %

MS (FAB): m/z (%) = 423 [M+1]⁺ (31), 350 [M-CO₂-C₂H₄]⁺ (100), 293 [Mes₂DAD+1]⁺ (15), 277 [Mes₂DAD-CH₃]⁺ (35).

HR-MS (ESI, positive ion, MeOH): m/z (%) = 445,14052 [M+Na]⁺ (100) (berechnet für C₂₃H₂₈N₂NaNiO₂: 445.140197).

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) = 1628 (vs).

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer, bei RT gesättigten Lösung von (**1d**) in DMF bei 5 °C erhalten.

4.4.2 Synthese von “[(dmp)Ni(2,3-η²-acrylsäure)₂]” (**5**)

Zu einer Suspension von 0,67 g (2,43 mmol) [(cod)₂Ni] in 10 ml THF wurde bei -20 °C 0,51 g (2,45 mmol) dmp gegeben. Anschließend wurde bei dieser Temperatur 0,36 g (5 mmol) Acrylsäure zugetropft, wobei sich die Lösung sofort tiefrot verfärbte. Es wurde noch 1 h bei -20 °C gerührt, wobei sich das gelbe [(cod)₂Ni] auflöste und ein roter Feststoff aus der Lösung abgeschieden wurde. Die entstandene Suspension wurde bei -40 °C über eine Tauchfritte filtriert und der isolierte Feststoff bei -10 °C im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,93 g (93 % d. Th.) rotes Pulver.

Elementaranalyse (berechnet für C₂₀H₂₀N₂O₄Ni, M = 411,09 g/mol): C 58,96 (58,44); H 4,85 (4,90); N 7,35 (6,81) %.

Aufgrund der geringen Löslichkeit in THF und auftretender Zersetzung zu grünem [(dmp)Ni(O(O)C-CH=CH₂)₂] (**6**) in DMF bei RT konnten keine aussagekräftigen NMR-Spektren von (**5**) erhalten werden.

4.4.3. Synthese von [(4-CH₃OOC-py)₂Ni(C₂H₄COO)] (1g)

0,64 g (2,21 mmol) grünes [(py)₂Ni(C₂H₄COO)] wurde in 6 ml Isonicotinsäuremethylester gelöst. Anschließend wurde nicht koordiniertes Pyridin per Kälteedestillation aus der Lösung abgetrennt. Die nun tiefrote Lösung wurde filtriert, mit 10 ml Diethylether überschichtet und bei -20 °C zur Kristallisation gestellt. Nach zwei Tagen wurde der orangefarbene Niederschlag (Rohprodukt) abfiltriert und mit wenig Ether gewaschen. (In einigen Fällen erwies es sich als notwendig, das Verhältnis Isonicotinsäuremethylester/Diethylether zu variieren, um einen Feststoff isolieren zu können.) Aus der Mutterlauge konnte in einigen Fällen durch weitere Zugabe von Diethylether eine weitere Fraktion Produkt bei -20 °C isoliert werden.

Ausbeute: 0,65 g (54 % d. Th.) orangefarbenes Rohprodukt ((1g)*Isonicotinsäuremethylester)

Elementaranalyse (berechnet für C₂₄H₂₇N₃NiO₈, M = 544,19 g/mol): C: 52,59 (52,97); H: 4,65 (5,00); N: 7,67 (7,72) %

¹H-NMR (200 MHz, d₇-DMF): 0,77 (2H, t, ³J(¹H-¹H) = 7,6 Hz, Ni-CH₂); 1,86 (2H, t, ³J(¹H-¹H) = 7,6 Hz, CH₂-COO); 3,95 (9H, s, 3 × O-CH₃); 7,82 (2H, pd, 2 × m-CH py); 7,90 (4H, br, m-CH py); 8,81 (4H, br, o-CH py); 9,21 (2H, pd, o-CH py).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, d₇-DMF): 3,7 (Ni-CH₂); 38,2 (CH₂-COO); 53,1 (2 × CH₃-O); 53,4 (CH₃-O); 123,7 (br, 4 × CH); 124,3 (2 × CH); 138,0 (3 × i-C-COO-); 151,4 (br, 4 × CH); 153,7 (2 × CH); 165,0 (COO); 165,9 (br, 2 × COO); 186,2 (Ni-OOC).

IR(Nujol, cm⁻¹): ν(C=O_{Ester}) = 1735 cm⁻¹(vs), ν(C=O_{Ni-OCO}) = 1643 cm⁻¹(vs).

Um für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten, wurde aus THF umkristallisiert. Man erhält (1g)*THF.

4.4.4. Synthese von [(4-Me₂N-py)₂Ni(C₂H₄COO)] (1h)

Es wurde eine Suspension von 0,71 g (2,46 mmol) (1c) in 20 ml THF vorgelegt und zu dieser 0,60 g (4,91 mmol) 4-Dimethylaminopyridin in Festsubstanz zugesetzt. Nun wurde 30 min gerührt, wobei ein Umlöseprozess stattfand. Das heißt der Ausgangsstoff ging sukzessive in Lösung, während das Zielprodukt aus der Lösung ausfiel, was mit einer Veränderung des Grüntons der Suspension einherging. Anschließend wurde der Feststoff über eine Schlenkfritte abfiltriert, mit wenig THF (5 ml) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden bei 5 °C aus einer bei RT gesättigten Lösung in DMF erhalten. Es kristallisiert (1h)*DMF.

Ausbeute: 0,92 g (92 % d. Th) grünes [(4-Me₂N-py)₂Ni(C₂H₄COO)]*0,5 THF

Elementaranalyse (berechnet für $C_{19}H_{28}N_4O_{2,5}Ni$, $M = 411,15$ g/mol): C 53,50 (55,50); H 6,68 (6,86); N 13,44 (13,63) %.

1H -NMR (200 MHz, d_7 -DMF): 0,56 (2H, t, $^3J(^1H-^1H) = 7,4$ Hz, Ni-CH₂); 1,79 (4H, br, CH₂-COO + CH₂ THF); 3,02 (12H, s, 4 × CH₃); 3,62 (2H, br, O-CH₂ THF), 6,4-6,7 (2H, br, *m*-CH py); 6,61 (2H, d, $^3J(^1H-^1H) = 6,2$ Hz, *m*-CH py); 7,63 (2H, br, *o*-CH py), 8,27 (2H, d, $^3J(^1H-^1H) = 6,2$ Hz, *o*-CH py)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, d_7 -DMF): 1,6 (br, Ni-CH₂); 26,0 (CH₂ THF); 38,2 (\underline{C} H₂COO); 39,0 (4 × CH₃); 67,9 (O-CH₂ THF); 107,2 (br, 2 × *m*-CH py); 108,2 (2 × *m*-CH py); 149,4 (br, 2 × *o*-CH py); 151,1 (2 × *o*-CH py); 154,7 (*i*-C py); 155,1 (*i*-C py); 187,1 (COO).

IR(Nujol, cm^{-1}): $\nu(C=O) = 1626$ cm^{-1} (vs).

4.4.5. Synthese von [(Me₃P)Ni(C₂H₄COO)]₄ (1n)

[(Me₃P)₂Ni(cod)] (1,5 g, 4,7 mmol) wurde mit 10 ml THF versetzt. Die resultierende Lösung wurde auf -10 °C gekühlt und unter Rühren mit BSA (0,31 g, 3,13 mmol) versetzt. Anschließend wurde langsam auf 35 °C erwärmt und die Lösung bei dieser Temperatur für 45 min gerührt. Dabei bildete sich ein gelber Feststoff, welcher durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und mit wenig Et₂O gewaschen wurde. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,55 g (62 % d. Th.). gelbes [(Me₃P)Ni(C₂H₄COO)]₄.

1H -NMR (400 MHz, d_8 -Toluol): 0,09 (2H, m, Ni-CH₂); 1,10 (9H, d, $^2J(^3P-^1H) = 10,2$ Hz, CH₃); 1,92 (1H, m, CHH'-COO); 2,47 (1H, dddd, $J = 3,2$ Hz, $J = 8,2$ Hz, $J = 8,2$ Hz, $^2J(^1H-^1H) = 17,3$ Hz, CHH'-COO) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, d_6 -Benzol): -3,0 (d, $^2J_{P,C} = 36,3$ Hz, Ni-CH₂); 12,7 (d, $^1J(^3P-^{13}C) = 28,7$ Hz, 3 × CH₃); 37,3 (\underline{C} H₂-COO); 185,4 (COO) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (162 MHz, d_6 -Benzol): -3.5 ppm.

IR (nujol, cm^{-1}): $\nu(C=O)$ 1646 (vs).

4.4.6. Synthese von [(Mes₂PH)Ni(C₂H₄COO)]₄ (1k) und Bildung von [(Mes₂PH)₂Ni₂(Mes₂P)₂] (8) als Nebenprodukt

Alternativ zu der im Rahmen dieser Arbeit gefundenen, bereits veröffentlichten Synthesevorschrift^[114] lässt sich (1n) auch wie folgt darstellen.

Zu einer Lösung von 110 mg (0,4 mmol) [(cod)₂Ni] in 5 ml THF wurden bei RT 220 mg (0,81 mmol) Mes₂PH gegeben. Anschließend wurde 4 h bei RT gerührt, wobei sich die anfangs gelbe Lösung langsam orangerot verfärbte. Nun wurde 30 mg (0,3 mmol) BSA in Festsubstanz zugesetzt und weitere 4 h bei RT gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel

(THF) unter reduziertem Druck bei RT abdestilliert und das entstandene, orangebraune Öl in Diethylether (6 ml) aufgenommen. Dabei schied sich ein gelber Feststoff aus der Lösung ab. Es wurde noch 15 min gerührt und anschließend über eine Schlenkfritte filtriert. Der so isolierte Feststoff (1. Charge) wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Aus der Mutterlauge schied sich bei 5 °C eine weitere Charge Produkt ab, die jedoch mit [(Mes₂PH)₂Ni₂(Mes₂P)₂] (**8**) verunreinigt war. Der Anteil von (**8**) im Produktgemisch erhöhte sich drastisch, wenn bei der Synthese die Zugabe von BSA und Mes₂PH nahezu simultan und bei -20 °C erfolgte. Das dann entstehende Produktgemisch aus (**1k**) und (**8**) lässt sich durch fraktionierende Kristallisation (z.B. aus Toluol) trennen.

Ausbeute: 60 mg (48 % d. Th) gelbes [(Mes₂PH)Ni(C₂H₄COO)]₄*Et₂O (1. Charge)

Die im Folgenden aufgeführten Daten beziehen sich auf (**1k**)*THF*DMF (siehe dazu ^[114]).

Elementaranalyse (berechnet für C₉₁H₁₂₃P₄NNi₄O₁₀, M = 1748,66 g/mol): C: 62,31 (62,46); H: 7,07 (7,09); N: 0,63 (0,80) %

¹H-NMR (400 MHz, d₇-DMF): 0,30 (8H, m, Ni-CH₂); 1,78 (4H, m, CH₂ THF); 1,89 (8H, m, CH₂-COO); 2,26 (24H, s, *p*-CH₃); 2,74 (48H, s, *o*-CH₃, wird von einem Signal des Lösungsmittels überlagert); 2,78 (3H, s, CH₃ DMF); 2,95 (3H, s, CH₃ DMF); 3,63 (4H, m, O-CH₂ THF); 5,86 (4H, d, ¹J(³¹P-¹H) = 371,0 Hz, PH); 6,98 (16H, s, CH); 8,02 (1H, s, HCO DMF) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₇-DMF): 0,8 (d, ²J(³¹P-¹³C) = 25,9 Hz, Ni-CH₂); 20,9 (s, *p*-CH₃); 23,0 (d, ³J(³¹P-¹³C) = 8,3 Hz, *o*-CH₃); 26,0 (s, CH₂ THF); 39,7 (s, CH₂-COO); 67,9 (s, O-CH₂ THF); 123,2 (d, ¹J(³¹P-¹³C) = 38,2 Hz, P-*i*-C); 130,4 (d, ³J(³¹P-¹³C) = 6,9 Hz, CH); 140,7 (s, *i*-C); 142,5 (d, ²J(³¹P-¹³C) = 8,3 Hz, *i*-C); 184,7 (s, COO) ppm.

³¹P-NMR (81 MHz, d₆-DMSO): -29,1 (d, ¹J(³¹P-¹H) = 372 Hz) ppm.

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) 1566(vs).

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer, bei Raumtemperatur gesättigten Lösung von (**1n**) in THF/Diethylether bei 5 °C erhalten.

4.4.7. Synthese von [(*o*-MeO-Ph)Ph₂P)Ni(C₂H₄COO)]_n (**1q**)

0,80 g (2,91 mmol) [(cod)₂Ni] wurden in 15 ml THF suspendiert und anschließend unter Rühren mit 1,70 g (5,82 mmol) (*o*-MeO-Ph)Ph₂P in Festsubstanz versetzt. Zu der entstandenen klaren Lösung wurden dann 0,19 g (1,90 mmol) BSA gegeben. Nun wurde 30 min bei RT und weitere 30 min bei 35 °C gerührt. Anschließend lässt man auf RT abkühlen und destilliert das Lösungsmittel unter reduziertem Druck bei RT ab. Das entstandene rote Öl wird in 20 ml Ether aufgenommen, wobei sich ein Feststoff abschied. Es

wurde noch 20 min gerührt und dann der orangefarbene Niederschlag durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,78 g orangefarbenes $[(o\text{-MeO-Ph})\text{Ph}_2\text{P})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]_n \cdot m \text{ Et}_2\text{O}$ (Rohprodukt).

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $d_6\text{-DMSO}$): -0,15 (2H, br, Ni-CH₂); 1,08 (t, CH₃ Et₂O); 1,59 (2H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 6,5 \text{ Hz}$, CH₂-COO); 3,37 (q, CH₂ Et₂O); 3,84 (3H, s, O-CH₃); 6,7-7,0 (2H, m, CH Ph); 7,1-7,7 (12H, m, CH Ph) ppm.

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=O})$ 1561(vs), $\nu(\text{C=O})$ 1665(m).

4.4.8. Synthese von $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1r**)

Zu einer Lösung von 0,14 g (0,46 mmol) IMes in 10 ml THF wurde 0,13 g (0,45 mmol) (**1c**) in Festsubstanz gegeben. Unter kräftigem Rühren löste sich der grüne Ausgangsstoff auf und es bildete sich eine klare gelbbraune Lösung. Aus dieser Lösung schied sich nach kurzer Zeit ein blassgelber Feststoff ab, der nach zwanzigminütigem Rühren über eine Schlenkfritte abfiltriert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0,19 g (82 % d. Th.) blassgelbes $[(\text{IMes})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1r**).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{29}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$, $M = 514,29 \text{ g/mol}$): C 67,58 (67,72); H 6,46 (6,47); N 8,07 (8,17) %.

In Lösung (DMF) stellt sich ein Gleichgewicht zwischen (**1r**) und (**1s**)+py ein. Im Folgenden werden nur die Signale angegeben, die (**1r**) zuzuordnen sind. (Die Signallagen für (**1s**) werden in Abschnitt 4.4.10. aufgeführt.)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, $d_7\text{-DMF}$): 0,15 (2H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2 \text{ Hz}$, Ni-CH₂); 1,58 (2H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2 \text{ Hz}$, CH₂-COO); 2,24 (12H, s, $4 \times o\text{-CH}_3$ Mes); 2,40 (6H, s, $2 \times p\text{-CH}_3$ Mes), 7,14 (2H, m, $2 \times m\text{-CH py}$); 7,18 (4H, s, $4 \times m\text{-CH Mes}$); 7,48 (2H, s, $2 \times \text{CH}$); 7,71 (1H, m, $p\text{-CH py}$); 8,04 (2H, m, $2 \times o\text{-CH py}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, $d_7\text{-DMF}$): 1,4 (Ni-CH₂); 18,9 ($4 \times o\text{-CH}_3$ Mes); 20,9 ($2 \times p\text{-CH}_3$ Mes); 39,1 (CH_2COO); 124,5 ($2 \times m\text{-CH py}$ o. $2 \times =\text{CH-N}$); 124,8 ($2 \times =\text{CH-N}$ o. $2 \times m\text{-CH py}$), 129,6 ($4 \times m\text{-CH Mes}$); 136,7 ($2 \times i\text{-C-N Mes}$); 136,6 ($p\text{-CH py}$); 137,2 ($4 \times \text{C Mes}$); 139,1 ($2 \times \text{C Mes}$); 150,6 ($2 \times o\text{-CH py}$); 179,3 (NCN); 185,7 (COO)

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C=O}) = 1617$ (vs).

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse lassen sich direkt aus der Reaktionslösung gewinnen, wenn diese nach vollständiger Auflösung des Ausgangsstoffes bei RT zur Kristallisation gestellt wird.

4.4.9. Synthese von [(IMes)Ni(C₂H₄COO)]₂ (**1s**)

100 mg (0,19 mmol) (**1r**) wurden in 3 ml DMF gelöst. Nachdem 15 min gerührt wurde, wurde das DMF bei Raumtemperatur im Vakuum abdestilliert, wobei ein gelbbrauner öliger Rückstand entstand. Zu dem entstandenen Öl wurden 5 ml Diethylether unter kräftigem Rühren gegeben, wobei sich ein gelber Feststoff abschied. Es wurde noch 10°min gerührt und dann über eine Schlenkfritte filtriert. Der isolierte, gelbe Feststoff wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: ca. 50 mg (59 % d. Th.) gelbes [(IMes)Ni(C₂H₄COO)]₂ (**1s**).

Elementaranalyse (berechnet für C₂₄H₂₈N₂O₂Ni, M = 435,19 g/mol): C 65,82 (66,24); H 6,36 (6,49); N 6,29 (6,44) %.

¹H-NMR (200 MHz, d₇-DMF): 0,00 (2H, t, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, Ni-CH₂); 1,46 (4H, t, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, CH₂-COO); 2,24 (12H, s, 4 × o-CH₃ Mes); 2,42 (6H, s, 2 × p-CH₃ Mes); 7,18 (4H, s, 4 × m-CH Mes); 7,47 (2H, s, 2 × CH) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₇-DMF): -4,3 (Ni-CH₂); 18,4 (4 × o-CH₃ Mes); 21,0 (2 × p-CH₃ Mes); 39,3 (CH₂COO); 124,3 (2 × =CH-N); 129,6 (4 × m-CH Mes); 136,2 (2 × i-C-N Mes); 137,4 (4 × C Mes); 138,9 (2 × C Mes); 180,1 (Ni-C NHC); 184,4 (COO) ppm.

IR(Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) = 1673 (vs).

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden aus der Mutterlauge nach mehreren Tagen bei -20 °C isoliert.

4.4.10. Synthese von [(Cy₃P)₂Ni(3,4-η²-hex-3-in)] (**9**)

1,48 g (5,38 mmol) [(cod)₂Ni] wurde in 25 ml THF suspendiert und dann mit 3,02 g (10,76 mmol) Cy₃P in Festsubstanz versetzt. Dabei ging der Ausgangsstoff in Lösung und diese färbte sich orangefarben. Anschließend wurde zu dieser Lösung 0,53 g (6,45 mmol) 3-Hexin geben, wobei sich die Lösung tiefrot verfärbte. Nun wurde auf -20 °C abgekühlt und die Lösung mit CO₂ gesättigt (Dieser Schritt ist zur Synthese von (**9**) nicht notwendig, wurde aber durchgeführt, um die Reaktivität von (**9**) gegenüber CO₂ zu untersuchen). Aus dieser Lösung fiel im Verlauf mehrerer Tage bei -20 °C ein blassgelber Niederschlag aus. Dieser wurde durch Filtration auf einer Schlenkfritte gesammelt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde anschließend bei RT zur Trockne eingeeengt und das verbleibende braune Öl in Et₂O (15 ml) aufgenommen, wobei eine weitere Fraktion Produkt aus der Lösung ausfiel. Auch diese wurde durch Filtration isoliert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,6 g (37 % d. Th.) blassgelbes [(Cy₃P)₂Ni(3,4-η²-hex-3-in)].

Elementaranalyse (berechnet für $C_{42}H_{76}P_2Ni$, $M = 701,711$ g/mol): C 70,86 (71,89); H 10,30 (10,92)%.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, d_8 -THF): 15,9 (s, $2 \times CH_3$ Hexin); 23,3 (t, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 6,8$ Hz, $2 \times CH_2$ Hexin); 27,6 (s, $6 \times CH_2$ Cy₃P); 28,9 (pt, $^3J(^{13}C-^{31}P) = 4,1$ Hz, $12 \times CH_2$ Cy₃P); 31,0 (s, $12 \times CH_2$ Cy₃P); 36,7 (br, $6 \times CH$ Cy₃P); 130,2 (dd, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 18,9$ Hz, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 49,2$ Hz $2 \times C$ Hexin) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, d_8 -THF): 58,6 (s) ppm.

4.4.11. Synthese von [(dppe)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (2d)

Man suspendiert 0,62 g (1,82 mmol) orangerotes [(bipy)Ni(C(C₂H₅)=C(C₂H₅)-COO)] (**2a**) in 20 ml THF und fügt zu dieser Suspension 0,76 g (1,91 mmol) dppe in Festsubstanz bei RT zu. Dabei fiel augenblicklich ein fahlgelber Feststoff aus, während sich der rote Ausgangsstoff auflöste. Es wurde noch eine halbe Stunde gerührt, dann über eine Schlenkfritte filtriert, mit wenig Ether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation aus CH₂Cl₂ erhalten ((**2d**)*CH₂Cl₂)

Ausbeute: 0,98 g (92 % d. Th.) fahlgelbes, feinkristallines (**2d**)

1H -NMR (d_6 -DMSO): -0,05 (3H, t, $^3J(^1H-^1H) = 7,3$ Hz, Ni-C(CH₂-CH₃)); 0,83 (3H, t, $^3J(^1H-^1H) = 7,3$ Hz, CH₃); 1,60 (2H, m, Ni-C(CH₂-CH₃)); 1,90 (2H, q, $^3J(^1H-^1H) = 7,3$ Hz, CH₂); 2,08 (2H, m, CH₂ diphos); 2,35 (2H, m, CH₂ diphos); 7,45-7,57 (12 H, m, *m*-CH + *p*-CH diphos); 7,88 (8H, m, *o*-CH diphos)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO): 13,4 (CH₃); 14,8 (CH₃); 21,8 (CH₂); 21,8 (CH₂ * diphos); 30,5 (CH₂ *); 31,0 (CH₂ * diphos); 128,4 ($2 \times i$ -C); 128,9 (d, $^3J(^{31}P-^{13}C) = 9,5$ Hz, $4 \times m$ -CH diphos); 129,0 (d, $^3J(^{31}P-^{13}C) = 10,2$ Hz, $4 \times m$ -CH diphos); 130,5 ($2 \times i$ -C); 130,8 ($2 \times p$ -CH diphos); 131,5 ($2 \times p$ -CH diphos); 132,7 (d, $^3J(^{31}P-^{13}C) = 11,2$ Hz, $4 \times o$ -CH diphos); 133,4 (d, $^3J(^{31}P-^{13}C) = 11,4$ Hz, $4 \times o$ -CH diphos); 143,1 (C= *); 167,7 (C= *); 182,3 (COO *) ppm. Die Signale der mit * gekennzeichneten C-Atome wurden mittels HMBC- und HSQC-Experimenten lokalisiert.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (d_6 -DMSO): 43,7 (d, $^2J(^{31}P-^{31}P) = 15,6$ Hz); 62,3 (d, $^2J(^{31}P-^{31}P) = 15,6$ Hz) ppm.

IR (Nujol, cm⁻¹): $\nu(C=O) = 1620$ (vs).

4.4.12. Synthese von [(dbu)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (2e)

1,24 g (4,50 mmol) [(cod)₂Ni] wurde in 35 ml THF suspendiert und mit 0,91 ml DBU (6,1 mmol) versetzt. Anschließend wurde auf -10 °C gekühlt, mit 0,51 ml (4,49 mmol)

3-Hexin versetzt und bei dieser Temperatur mit CO₂ gesättigt. Dann wurde die nun tiefrote Suspension, später Lösung, auf 0 °C erwärmt und 1,5 h gerührt. Dabei fiel wenig Feststoff in Form gelber Nadeln aus. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei -40 °C gelagert und der Niederschlag anschließend durch Dekantieren von der Mutterlauge getrennt. Zu diesem Feststoff wurde nun 15 ml, auf -40 °C gekühlter Diethylether gegeben und dann wurde zügig über eine gekühlte Fritte filtriert. Das so erhaltene gelbe Produkt wurde anschließend bei RT im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (50 % d. Th.) gelbes [(dbu)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2e**).

Elementaranalyse (berechnet für C₂₅H₄₂N₄O₂Ni, M = 489,33 g/mol): C 61,12 (61,36); H 8,28 (8,65); N 11,31 (11,45) %

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₇-DMF): 14,5 (CH₃); 15,2 (CH₃); 20,9 (CH₂); 22,8 (2 × CH₂ DBU); 26,4 (CH₂); 28,7 (2 × CH₂ DBU); 30,6 (2 × CH₂ DBU); 30,8 (2 × CH₂ DBU); 41,3 (CH₂ DBU); 41,4 (CH₂ DBU); 47,7 (2 × CH₂ DBU); 48,3 (2 × CH₂ DBU); 54,42 (CH₂ DBU); 54,44 (CH₂ DBU); 135,47 + 135,54 (=C); 158,6 + 158,7 (C=); 164,6 (C=N); 164,8 (C=N); 176,1 (COO) ppm.

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) = 1604 (vs).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von (**2e**) wurden durch Umkristallisation aus THF erhalten. Aus Toluol kristallisiert die Verbindung als (**2e**)*Toluol in Einkristallen aus.

4.4.13. Synthese von [(ⁱBu)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]₂ (**2f**)

Unter kräftigem Rühren wurde 0,13 g (0,72 mmol) ⁱBu zu einer Suspension von 0,25 g (0,73 mmol) [(py)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2c**) in 5 ml DMF gegeben. Dabei ging der grüne Ausgangsstoff in Lösung und diese färbte sich rot. Es wurde eine Stunde bei RT gerührt und anschließend die Lösung zur Trockne eingengt. Der Rückstand wurde in Et₂O (10 ml) aufgenommen und der dabei entstandene gelbe Niederschlag durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 180 mg gelber Feststoff (**2f**) (Rohprodukt).

Elementaranalyse (berechnet für C₁₈H₃₀N₂O₂Ni, M = 365,143 g/mol): C 58,60 (59,21); H 8,14 (8,14); N 7,62 (7,67) %.

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisation in DMF (20 °C ⇒ 5 °C) erhalten.

4.4.14. Synthese von [(IMes)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]_n (**2g**)

Zu einer Suspension von 0,20 g (0,58 mmol) [(py)₂Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2a**) in 10 ml THF wurde 0,18 g (0,59 mmol) IMes unter kräftigem Rühren gegeben. Anschließend wurde 30 min gerührt. Dabei löste sich der grüne Ausgangsstoff langsam auf und aus der nun orangefarbenen Lösung schied sich ein gelber Niederschlag ab. Der gelbe Feststoff wurde durch Filtration der Reaktionslösung über eine Schlenkfritte aus dieser isoliert und im Vakuum getrocknet (200 mg). Die isolierte Verbindung (bei der es sich höchstwahrscheinlich um [(IMes)(py)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] handelt), erwies sich als extrem schwerlöslich in Diethylether, THF und auch in DMF.

Ein Teil der isolierten gelben Verbindung wurde in 4 ml DMF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde dann solange portionsweise (je 0,5 ml) Pyridin zugegeben, bis eine nahezu klare Lösung entstanden war. Zwischen den einzelnen Pyridinzugaben wurde etwa 15-30 min gerührt. Die entstandene Lösung wurde filtriert und anschließend langsam bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck zur Trockne eingeengt, wobei ein braunes Harz entstand. Dieses wurde unter kräftigem Rühren in 5 ml Diethylether aufgenommen. Dabei schied sich ein gelber Feststoff ab, der durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. Die NMR-Spektren weisen diese Substanz als [(IMes)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]_n (**2g**)*0,25n Et₂O aus.

¹H-NMR (400 MHz, d₇-DMF): 0,35 (3H, t, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, CH₃); 0,73 (3H, t, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, CH₃); 1,11 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,0 Hz, CH₃ Et₂O); 1,19 (2H, q, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, CH₂); 1,71 (2H, q, ³J(¹H-¹H) = 7,2 Hz, CH₂); 2,31 (6H, s, *o*-CH₃ Mes), 2,38 (6H, s, *o*-CH₃ Mes); 2,40 (6H, s, *p*-CH₃ Mes); 3,40 (q, ³J(¹H-¹H) = 7,0 Hz, CH₂ Et₂O); 7,16 (2H, s, *p*-CH Mes); 7,19 (2H, s, *p*-CH Mes); 7,59 (2H, s, =CH-N) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₇-DMF): 14,6 (CH₃); 14,7 (CH₃); 15,5 (CH₃ Et₂O); 19,4 (2 × *o*-CH₃ Mes); 19,5 (2 × *o*-CH₃ Mes); 20,9 (2 × *p*-CH₃); 21,8 (CH₂); 31,3 (CH₂); 125,0 (2 × =CH-N); 129,9 (2 × *m*-CH Mes); 130,2 (2 × *m*-CH Mes); 135,6 (2 × *o*-C Mes); 136,6 (2 × *o*-C Mes); 137,1 (N-C Mes); 138,8 (2 × *p*-C Mes); 141,5 (C=); 158,6 (=C); 178,5 (COO); 179,8 (N-C-N) ppm.

4.4.15. Synthese von [(IMes)Ni(CH₂≡C(Me)≡C(Me)-CH₂-COO)] (**3i**)

Zu einer Lösung von 0,28 g (0,93 mmol) [(tmeda)Ni(CH₂≡C(Me)≡C(Me)-CH₂-COO)] (**3b**) in 20 ml THF wurde unter Rühren 0,29 g (0,95 mmol) IMes in Festsubstanz gegeben. Dabei war eine Farbänderung von tiefrot zu orangefarben zu beobachten. Es wurde 30 min gerührt

und anschließend die Reaktionslösung zur Trockne eingengt, wobei das zurückbleibend zähe Öl langsam glasartig erstarrte. Nun wurde 15 ml Diethylether unter kräftigem Rühren zugesetzt, wobei der orangebraune Rückstand in Lösung ging. Die resultierende Lösung wurde klarfiltriert und bei -20 °C gelagert. Über Nacht schied sich ein orangefarbener Feststoff ab, der durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert wurde. Dieses Produkt der Zusammensetzung **(3i)***0,5 Et₂O wurde im Vakuum getrocknet und gab dabei teilweise, aber nicht vollständig den kokristallisierten Diethylether ab.

Ausbeute: 0,30 g (63 % d. Th.) orangefarbenes [(IMes)Ni(CH₂---C(Me)---C(Me)-CH₂-COO)]*0,35 Et₂O (**3i**)

¹H-NMR (400 MHz, d₈-THF): 0,43 (3H, s, CH₃); 1,04 (1H, d, ²J(¹H-¹H) = 2,4 Hz, =CHH'); 1,12 (t, ³J(¹H-¹H) = 7,0 Hz, CH₃ Et₂O); 1,47 (3H, s, CH₃); 1,72 (1H, d, ²J(¹H-¹H) = 2,4 Hz, =CHH'); 1,88 (1H, d, ²J(¹H-¹H) = 15,8 Hz, CHH'-COO); 2,08 (6H, s, o-CH₃ Mes); 2,17 (6H, s, o-CH₃ Mes); 2,34 (6H, s, p-CH₃ Mes); 2,52 (1H, d, ²J(¹H-¹H) = 15,8 Hz, CHH'-COO); 3,39 (q, ³J(¹H-¹H) = 7,0 Hz, CH₂ Et₂O); 7,02 (2H, s, m-H Mes); 7,06 (2H, s, m-H Mes); 7,34 (2H, s, =CH-N).

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz, d₈-THF): 15,6 (CH₃ Et₂O); 17,9 (2 × o-CH₃ Mes), 18,1 (2 × o-CH₃ Mes); 19,2 (CH₃); 20,5 (CH₃); 21,0 (2 × p-CH₃ Mes); 39,5 (---CH₂); 43,0 (CH₂-COO); 66,2 (CH₂ Et₂O); 83,6 (---C(Me)---); 112,9 (---C(Me)-); 123,9 (2 × =CH-N); 129,5 (4 × m-CH Mes); 136,8 (4 × C Mes); 137,5 (2 × i-C Mes); 139,2 (2 × C Mes); 183,7 (COO); 189,5 (C-Ni NHC).

IR(Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) = 1639 cm⁻¹ (vs).

4.4.16. Synthese von [(IMes)Ni(C₁₃H₂₀O₂)]₂ (**10**)

0,45 g (0,67 mmol) [(IMes)₂Ni] wurde in 50 ml Toluol gelöst und die Lösung auf 0 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wurde dann mit CO₂ gesättigt. Anschließend wurde 72 h bei RT gerührt, wobei sich ein weißer Feststoff (IMes-COO) aus der Reaktionslösung abschied. Die orangefarbene Reaktionslösung wurde klarfiltriert und auf etwa 5 ml eingengt, wobei eine Farbänderung nach gelbbraun zu verzeichnen war. Bei 5 °C kristallisiert aus der verbleibenden Lösung (**10**) aus. Die so erhaltenen Kristalle können unterschiedlich viel Toluol enthalten. Aus derselben Lösung wurden sowohl (**10**), (**10**)*Toluol als auch (**10**)*2 Toluol isoliert.

¹H-NMR (400 MHz, d₈-THF): 0,36 (1H, dt, ³J(¹H-¹H) = 5,6 Hz; ²J(¹H-¹H) = 12,4 Hz, CHH'); 0,74 (4H, s, CH₃ + H'HC---); 0,81 (3H, s, CH₃); 1,16 (1H, d, ²J(¹H-¹H) = 1,6 Hz, H'HC---); 1,24 (1H, t (br), ²J(¹H-¹H) = 12,4 Hz, CHH'); 1,46 (4H, m, CH₃ + CHH'); 1,58 (3H, s, CH₃);

1,94 (1H, t (br), $^2J(^1H-^1H) = 12,0$ Hz), CHH'); 2,0-2,1 (12H, br, *o*-CH₃ Mes); 2,31 (3H, s, CH₃ Toluol); 2,34 (6H, br, *p*-CH₃), 4,41 (1H, m, H'HC=); 4,52 (1H, pd, $^2J(^1H-^1H) = 2,0$ Hz, H'HC=); 6,90-7,23 (11H, m, CH Toluol + =CH-N + *p*-CH Mes) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, *d*₈-THF): 17,0-19,0 (br, 4 × *o*-CH₃ Mes); 19,9 (CH₃); 20,8-21,5 (br, 2 × *p*-CH₃ Mes); 21,2 (CH₃); 21,3 (CH₃ + CH₃ Toluol); 22,6 (CH₃); 32,3 (CH₂); 32,8 (H₂C=); 35,5 (CH₂); 52,7 (C); 100,0 (C=); 108,2 (H₂C=); 111,7 (C-); 124,2 (br, 2 × =CH-N); 125,9 (*p*-CH Toluol); 128,8 (2 × *o*-CH Toluol); 129,5 (2 × *m*-CH Toluol); 128,0-131,0 (br, 4 × *m*-CH Mes); 134,0-136,0 (br, 4 × *o*-C Mes); 137,6 (br, 2 × N-C Mes); 138,3 (*i*-C Toluol); 138,5-139,5 (br, 2 × *p*-C Mes); 152,4 (>C=); 176,9 (COO); 189,1 (NCN NHC) ppm.

4.4.17. Synthese von [(Diisopropyl-8-oxychinolyolphosphinit)Ni(C₂H₄COO)] (1t)

0,33 g (1,17 mmol) [(py)₂Ni(C₂H₄COO)] (**1c**) wurde bei -10 °C in 15 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 5,25 ml einer 0,223M Lösung von Diisopropyl-8-oxychinolyolphosphinit (**11**) in THF gegeben. Unter Rühren wurde dann auf Raumtemperatur erwärmt und zwei weitere Stunden gerührt. Aus der dabei entstandenen orangefarbenen Lösung begann sich ein gelber Feststoff abzuschcheiden. Um die Kristallisation zu vervollständigen, wurde die Reaktionsmischung für 48 h bei -20 °C gelagert. Danach wurde der Feststoff durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,26 g (57 % d. Th.) orangefarbenes [(**11**)Ni(C₂H₄COO)] (**1t**).

Elementaranalyse (berechnet für C₁₈H₂₄NNiO₃P, *M* = 392,06 g/mol): C 55,11 (55,14); H 6,19 (6,17); N 3,50 (3,57) %.

1H -NMR (400 MHz, *d*₈-THF): 0,58 (2H, dt, $^3J(^1H-^{31}P) = 9,6$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 6,8$ Hz, Ni-CH₂); 1,35-1,45 (6H, m, CH₃); 2,12 (2H, dt, $^4J(^1H-^{31}P) = 5,2$ Hz, $^3J(^1H-^1H) = 6,8$ Hz, CH₂); 2,34 (2H, m, P-CH); 7,42 (1H, d, $^3J(^1H-^1H) = 7,6$ Hz, CH); 7,52 (2H, m, CH); 7,68 (1H, d, $^3J(^1H-^1H) = 8,0$ Hz, CH); 8,45 (1H, d, $^3J(^1H-^1H) = 8,0$ Hz, CH); 9,81 (1H, d, *J* = 4,4 Hz, CH) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, *d*₈-THF): 3,9 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 34,1$ Hz, Ni-CH₂); 16,8 (2 × CH₃); 18,3 (d, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 4,2$ Hz, 2 × CH₃); 29,8 (d, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 28,6$ Hz, 2 × P-CH); 39,4 (CH₂); 120,8 (CH); 122,4 (CH); 124,6 (CH); 127,8 (CH); 131,8 (C); 136,5 (C); 140,1 (CH); 149,8 (CH); 156,0 (C); 182,2 (COO) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, *d*₆-DMSO): 179,4 (s) ppm.

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) 1632 (vs).

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch Umkristallisation des Produkts aus THF erhalten (RT ⇒ -20 °C).

4.4.18. Synthese von [(Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit)Ni(C₂H₄COO)] (1u)

0,49 g (1,7 mmol) grünes [(py)₂Ni(C₂H₄COO)] (**1c**) wurde bei -10 °C in 5 ml THF suspendiert und mit 3,85 ml einer 0,44 M Lösung von Diphenyl-8-oxychinolylphosphinit (**12**) in THF versetzt. Anschließend wurde auf 0 °C erwärmt und noch 2 h gerührt. Dabei ging der Ausgangsstoff langsam in Lösung und aus der orangegelben Lösung schied sich ein feiner, gelber Feststoff ab. Dieser wurde über eine Schlenkfritte abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,73 g (93 % d. Th.) gelbes [(**12**)Ni(C₂H₄COO)] (**1u**).

Elementaranalyse (berechnet für C₂₄H₂₀NNiO₃P, M = 460,1 g/mol): C 61,92 (62,65); H 4,56 (4,38); N 3,48 (3,04) %.

¹H-NMR (200 MHz, d₇-DMF): 0,42 (2H, dt, ³J(¹H-³¹P) = 11,1 Hz, ³J(¹H-¹H) = 6,8 Hz, Ni-CH₂); 2,12 (2H, dt, ⁴J(¹H-³¹P) = 4,9 Hz, ³J(1H-1H) = 6,8 Hz, CH₂); 7,5-7,75 (10H, m, CH); 7,8-8,0 (4H, m, CH); 8,67 (1H, d, ³J(1H-1H) = 8,1 Hz, CH); 9,66 (1H, d, ³J(1H-1H) = 5,0 Hz, CH) ppm.

³¹P{¹H}-NMR (81 MHz, d₇-DMF): 145,8 (s) ppm.

IR (Nujol, cm⁻¹): ν(C=O) 1633 (s).

In Lösung treten langsam Folgereaktionen ein. Aus diesem Grund konnte kein aussagekräftiges ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung erhalten werden.

4.4.19. Synthese von [Ni₄(oxinat)₆(Ph₂P(O)O)₂]*THF (13)

0,40 g (0,87 mMol) gelbes [(**12**)Ni(C₂H₄COO)] (**1u**) wurde bei RT in 20 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde dann 18 ml DMF gegeben, wobei sich eine nahezu klare, erst gelbe, später orange Lösung bildete. Diese wurde für 5 Tage bei 5 °C aufbewahrt. Dabei fiel etwas gelber Feststoff aus. Deshalb wurden weitere 20 ml THF zugesetzt, und die Lösung wurde filtriert. Das ³¹P-NMR-Spektrum (d₈-Toluol für den Lock) der filtrierten Reaktionslösung weist ein breites Signal bei 20,9 ppm auf. Nachdem der Reaktionslösung 20 ml Toluol zugesetzt wurden, wurde der Hahn des Schlenkgefäßes geöffnet, um Luftsauerstoff zuzuführen. Im Verlauf eines Tages verfärbte sich die Lösung nach grün, und die Verbindung (**6**) begann langsam in grünen Kristallen zu kristallisieren. Nach zwei Wochen wurden die Kristalle abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,15 g (64 % d. Th.) grünes [Ni₄(oxinat)₆(Ph₂P(O)O)₂]*THF (**13**).

Elementaranalyse (berechnet für C₈₂H₆₄N₆O₁₁Ni₄, M = 1606,16 g/mol): C 61,74 (61,32); 3,98 (4,02); 5,23 (5,23) %.

4.4.20. Synthese von $[(\text{dmf})_2\text{Ni}_2(\text{oxinat})_4] \cdot 2\text{DMF}$ (**17**)

0,28 g (1,02 mmol) $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ wurde bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ in 10 ml THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden unter Rühren 4,6 ml einer 0,44M Lösung von (**12**) in THF getropft. Dabei bildete sich eine klare, rotbraune Lösung. Unter Rühren wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung grün verfärbte und sich langsam ein grüner Feststoff abschied. Nach einer weiteren Stunde Rühren wurde die Suspension auf 5 ml eingeeengt und der grüne Feststoff über eine Schlenkfritte abfiltriert.

Anschließend wurde das isolierte Produkt in DMF unter nicht inerten Bedingungen umkristallisiert. Aus der Lösung wurden nach einigen Tagen bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ grüne Kristalle von (**17**) isoliert.

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_8$, $M = 986,38\text{ g/mol}$): C 58,11 (58,45); H 5,27 (5,31); N 11,30 (11,36) %.

4.4.21. Äquimolare Umsetzung von $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ mit (**12**)

0,38 g (1,38 mmol) $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ wurde bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in einer Mischung aus 20 ml THF und 20 ml DMF suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3,15 ml einer 0,44M Lösung von (**12**) in THF gegeben. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur löste sich das $[(\text{cod})_2\text{Ni}]$ vollständig auf und die Lösung färbte sich grünbraun.

Entnimmt man einen Teil dieser Lösung und setzt ihn der Luft aus, so bildet sich eine gelbgrüne Lösung, aus der im Verlauf einiger Tage (**13**) auskristallisiert. Aus der Mutterlauge (nach 14 Tagen) kristallisiert nach Einengen per Kälte destillation noch $[(\text{dmf})_2(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{OH})_2\text{Ni}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{O})_2]$ (**14**).

Bewahrt man die ursprüngliche Lösung jedoch unter Inertbedingungen bei $5\text{ }^\circ\text{C}$ auf, so scheidet sich im Verlauf von zwei Wochen ein Gemisch aus grünen und blassgelben Kristallen ab. Die blassgelbe Verbindung wurde als $[(\text{Ph}_2\text{PH})_4\text{Ni}]$ (**15**) identifiziert, während es sich bei der grünen Verbindung um $[\text{Ni}_4(\text{oxinat})_8]$ (**16**) handelt.

(**15**): $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (81 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$): 11,0 (s) ppm.

4.4.22. Charakterisierung von $[(\text{dppf})_2\text{Ni}]$ (**18**)

Wie bereits bekannt, führten Umkristallisationsversuche von (**1v**) in DMF/THF unter bestimmten Bedingungen in geringer Ausbeute zu $[(\mu\text{-dppf})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-OOC}=\text{CHCH}_3)(\mu\text{-CO})] \cdot 2\text{DMF}$. Die Mutterlauge dieser Reaktion wurde anschließend abdekantiert und das THF unter reduziertem Druck bei RT abdestilliert. Die verbleibende braune Lösung (DMF) wurde bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ zur Kristallisation gestellt. Aus dieser Lösung kristallisierte (**18**) im Verlauf mehrerer Wochen in Form orangefarbener Kristalle.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{68}H_{60}P_4Fe_2Ni$, $M = 1171,507$ g/mol): C 69,82 (69,72); H 5,09 (5,16) %.

1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF): 3,97 (8H, s, CH cp); 4,10 (8H, s, CH cp); 6,84 (16H, pt, $J = 7,4$ Hz, *o*-CH Ph); 7,01 (8H, pt, $J = 7,2$ Hz *p*-CH Ph); 7,45-7,55 (16H, m, *m*-CH Ph) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, d_8 -THF): 70,5 (s, $8 \times$ CH cp); 75,2 (s, $8 \times$ CH cp); 87,5 (m, $4 \times$ C cp); 127,4 (s, $16 \times$ *m*-CH Ph); 128,1 (s, $8 \times$ *p*-CH Ph), 135,1 (pt, $J(^{13}C-^{31}P) = 7,5$ Hz, $16 \times$ *o*-CH Ph); 142,0 (m, $8 \times$ *i*-C Ph)°ppm.

4.4.23. Synthese von $[(d^i\text{ppf})Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ (**19**)

a) ausgehend von $[(cdt)Ni]$

263 mg (1,19 mmol) fester $[(cdt)Ni]$ wurde bei -78 °C vorgelegt und mit einer Lösung von 540 mg (1,29 mmol) $d^i\text{ppf}$ in 15 ml, -40 °C kaltem Toluol (15 ml) versetzt. Die resultierende orangerote Lösung wurde auf -78 °C abgekühlt und bei dieser Temperatur wurden ca. 300 ml Ethen unter kräftigem Rühren eingeleitet. Nach einer weiteren halben Stunde Rühren bei -78 °C wurde langsam auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Anschließend wurde die Lösung auf 2 ml eingengt und mit 20 ml Pentan versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildete. Dieser wurde durch Filtration über eine Schlenkfritte von der Lösung abgetrennt und verworfen. Die resultierende orangefarbene Lösung wurde nun langsam eingengt, indem ein schwacher Argonstrom über die Lösung geblasen wurde. Nach einiger Zeit kristallisiert $[(d^i\text{ppf})Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ (**19**) in gelben, Kristallen aus der aufkonzentrierten Lösung aus. Die so erhaltenen Kristalle eignen sich für eine Röntgenstrukturanalyse.

Ausbeute: nicht bestimmt.

b) aus $[Ni(acac)_2]$ ^[112]

Zu einer Lösung aus 5,3 g (12,67 mmol) $d^i\text{ppf}$ und 3,25 g (12,67 mmol) $[Ni(acac)_2]$ ^[177] in 20 ml Toluol wurde bei 0 °C unter Rühren 1,5 g (13,14 mmol) $AlEt_3$ in 5 ml Toluol zugetropft. Dabei wurde unter Ethenatmosphäre gearbeitet. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 min bei 0 °C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Nach weiteren zwei Stunden Rühren wurde die Lösung mit 20 ml Hexan überschichtet und bei 5 °C zur Kristallisation gestellt. Um Verlauf mehrerer Tage schieden sich aus der Lösung orangefarbene Kristalle ab, die durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und (nur sehr kurz) im Ölpumpenvakuum getrocknet wurden.

Ausbeute: 2,52 g (39,4 % d. Th.) gelborange Kristalle von $[(d^i\text{ppf})Ni(\eta^2-C_2H_4)]$ (**19**).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{24}H_{40}FeNiP_2$, $M = 505,06$): C 57,17 (57,07); H 8,16 (7,98) %.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, C_6D_6): 1,13 (24H, sept, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{31}\text{H}) = 6,8 \text{ Hz}$, CH_3); 2,05 (4H, sept, $^1\text{J}(^1\text{H}-^{31}\text{H}) = 6,8 \text{ Hz}$; CH^iPr); 2,19 (4H, s, C_2H_4); 4,06 (4H, s, Cp); 4,21 (4H, s, Cp) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz, C_6D_6): 19,9 (t, $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 3,2 \text{ Hz}$, CH_3); 20,1 (CH_3); 26,0 (t, $^2\text{J}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 10,6 \text{ Hz}$, CH^iPr); 34,7 (t, $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 7,3 \text{ Hz}$, CH_2); 69,3 (CH , Cp); 72,7 (t, $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 2,9 \text{ Hz}$, CH Cp); 86,4 (t, $^3\text{J}(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12,6 \text{ Hz}$, C Cp) ppm

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, C_6D_6): 42,4 (s) ppm.

4.4.24. Synthese von $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (20) und $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{acac})]$ (21)

Zu einer Lösung von 1,70 g (6,62 mmol) $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ und 3,7 g (6,63 mmol) d^tbpf (Rohprodukt, 85 % Reinheit) in 50 ml Toluol wurde bei -5°C 0,91 ml (6,66 mmol) AlEt_3 in 10 ml Toluol zugetropft. Dabei wurde unter Ethenatmosphäre gearbeitet. Nach beendeter Zugabe wurde 2 h bei -5°C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Da sich aus der entstandenen orangebraunen Lösung durch fraktionierende Kristallisation keine festen Produkte isolieren ließen, wurde das Toluol schließlich bei Raumtemperatur unter reduziertem Druck abdestilliert und der entstandene braune Rückstand in etwa 40 ml Diethylether gelöst und bei -20°C zur Kristallisation gestellt. Im Verlauf mehrerer Tage schied sich dabei ein Feststoff aus der Lösung ab, der durch Filtration von dieser abgetrennt wurde. Die NMR-Spektren dieses Feststoffes zeigten jedoch, dass es sich hier um ein Substanzgemisch handelt (in dem das Zielprodukt auch enthalten ist).

Die Mutterlauge wurde anschließend bis nahezu zur Trockne eingengt und dann mit Pentan (30 ml) versetzt, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Dieser wurde durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Anhand der NMR-Spektren wurde diese Fraktion als (20) identifiziert.

Aus der Mutterlauge in Pentan schieden sich nach mehreren Tagen bei -20°C große rotbraune Kristalle (neben anderen Produkten) der Verbindung $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{acac})]$ (21) ab. Diese wurden nach Abdekantieren der Lösung per Hand (Spatel, unter Argon) von den anderen Produkten getrennt.

Ausbeute: 0,72 g (19 % d. Th.) gelbes $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ (20).

$^1\text{H NMR}$: identisch mit den Literaturdaten ^[107].

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, $d_8\text{-THF}$): 32,0 ($12 \times \text{CH}_3$); 36,6 (pt, $\text{J} = 7,0 \text{ Hz}$, $4 \times \text{C}$); 37,3 (t, $^2\text{J}(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 6,2 \text{ Hz}$, $2 \times \text{CH}_2$); 69,6 ($4 \times \text{CH}$ cp); 75,4 ($4 \times \text{CH}$ cp); 87,0 (pt, $\text{J} = 8,4 \text{ Hz}$, $2 \times i\text{-C}$ cp) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{ NMR}$ (162 MHz, $d_8\text{-THF}$): 65,2 (s) ppm.

Ausbeute: ca. 300 mg (7 % d. Th.) rotbraunes $[(\text{d}^t\text{bpf})\text{Ni}(\text{acac})]$ (21).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{31}H_{51}P_2O_2FeNi$, $M = 632,23$ g/mol): C 58,55 (58,89); H 8,59 (8,13) %.

EPR(Lösung in Toluol): $g_0 = 2,2002$.

4.4.25. Umsetzung von $[(cod)_2Ni]$ mit dppm und Bernsteinsäureanhydrid

Bei 0 °C wurde eine Suspension von 0,44 g (1,60 mmol) $[(cod)_2Ni]$ in 20 ml THF mit 1,22 g (3,17 mmol) dppm versetzt. Unter Rühren bildete sich eine klare, gelbe Lösung, zu welcher 0,11 g (1,10 mmol) gegeben wurden. Die resultierende Lösung wurde langsam auf RT erwärmt, 30 min bei dieser Temperatur gerührt und anschließend 30 min auf 35 °C erwärmt. Die resultierende gelbbraune Lösung (mit leichtem Grünstich) wurde nun zur Trockne eingengt. Der verbleibende Rückstand wurde in 20 ml Diethylether aufgenommen, wobei sich ein gelber Niederschlag bildete. Dieser Niederschlag wurde durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Analysendaten zeigen, dass es sich bei dieser Verbindung um $[(dppm)_2Ni]$ (**23**) handelt.

Aus der Mutterlauge, welche sich langsam immer tiefer grün färbte, schieden sich im Verlauf einiger Tage grüne Drusen neben amorphem Feststoff ab. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert und die Drusen wurden manuell (Spatel) vom anderen Feststoff separiert. Anhand des ^{31}P -NMR-Spektrums wurde diese Verbindung als $[(\eta^1\text{-dppm})Ni]_2(\mu\text{-C}_2\text{H}_3\text{COO})(\mu\text{-PPh}_2)(\mu\text{-dppm})$ (**22**) identifiziert.

Ausbeute: 0,49 g (37 % d. Th.) gelbes $[(dppm)_2Ni]$ (**23**)

1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF): 3,85 (4H, t, $^1J(^1H\text{-}^{31}P) = 6,0$ Hz, CH_2); 7,0-7,5 (40H, m, CH Ph) ppm.

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (81 MHz, d_8 -THF): 6,3 (s) ppm.

4.4.26. Umsetzungen von $[(py)_2Ni(C_2H_4COO)]$ (**1c**) (bzw. $[(py)_2Ni(C_2D_4COO)]$ (**d4**)-(1c)) mit dppm.

*a) Umsetzung von (**d4**)-(1c) mit dppm in der Stöchiometrie 1 : 1 in THF*

Zu einer Suspension von 0,34 g (1,16 mmol) $[(py)_2Ni(C_2D_4COO)]$ (**d4**)-(1c) in 8 ml THF wurde bei 0 °C 0,45 g (1,17 mmol) dppm in Festsubstanz gegeben. Es wurde eine halbe Stunde gerührt und anschließend die orangegelbe, trübe Lösung klarfiltriert. Der so erhaltene Feststoff wurde verworfen und die nun klare Lösung bei RT zur Trockne eingengt. Dabei bildete sich ein sich langsam verfestigendes Harz. Dieses wurde in 10 ml Diethylether aufgenommen, wobei ein gelber Feststoff ausfiel, der durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert wurde. Anschließend wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Das so erhaltene Produkt (Substanzgemisch) bildete den „Ausgangsstoff“ für zahlreiche Umkristallisationsversuche in verschiedenen Lösungsmitteln (THF, Toluol, Diethylether) bzw. Lösungsmittelgemischen unter verschiedenen Bedingungen, wobei teilweise nicht reproduzierbare Ergebnisse erzielt wurden (siehe auch Kapitel 2.1.5.3.). Im Rahmen der Umkristallisationsversuche wurden Kristalle von $[(\eta^1\text{-dppm})_2(\eta^2\text{-dppm})\text{Ni}]$ (**24**) aus THF/Ether sowie Kristalle der Verbindung $[\{(\mu\text{-dppm})(\text{Ni}(\text{C}_2\text{D}_4\text{COO}))_2\}_2\text{Ni}(\text{OH})_2] \cdot 4\text{THF}$ (**25**) aus THF isoliert.

Ausbeute: 0,43 g gelbes Rohprodukt (Substanzgemisch).

b) Umsetzung von (1c) und dppm in der Stöchiometrie 2 : 1 in DMF

0,44 g (1,52 mmol) $[(\text{py})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$ (**1c**) wurden in 7 ml DMF bei RT gelöst. Zu dieser gelbgrünen Lösung wurde 0,30 g (0,78 mmol) dppm in Festsubstanz gegeben. Unter kräftigem Rühren bildete sich innerhalb weniger Minuten eine klare orangegelbe Lösung. Nun wurde 1 ml DMF bei RT unter reduziertem Druck abdestilliert und die verbleibende Lösung bei -20 °C zur Kristallisation gestellt. Im Verlauf einiger Tage kristallisiert aus der Lösung ein blassgelber Feststoff in nadelförmigen Kristallen aus. Dieser wurde durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde erneut zur Kristallisation (-20 °C) gestellt und lieferte eine zweite Charge Produkt.

Ausbeute: 90 mg (1. Charge) + 30 mg (2. Charge) (12 % d. Th.) gelbes $[(\text{dppm})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})] \cdot \text{DMF}$ (**1y**) (verunreinigt durch $[(\text{dppmO})(\text{py})\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4\text{COO})]$).

Elementaranalyse (2. Charge, berechnet für $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_{3,33}\text{P}_2\text{Ni}$, $M = 672,63 \text{ g/mol}$, entsprechend der Röntgenstrukturanalyse): C 63,40 (64,28); H 5,59 (5,69); N 3,90 (4,16) %.

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, $d_7\text{-DMF}$, 300K): 1. Charge: 0,22 (2H, br, Ni-CH₂); 1,69 (2H, br, CH₂COO); 3,32 (2H, t, $^2J(^1\text{H}-^{31}\text{P}) = 4,8 \text{ Hz}$, P-CH₂-P); 7,25-8,0 (13H, m, CH Ph + *p*-CH py + *m*-CH py); 8,65 (2H, br, *o*-CH py) ppm.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (81 MHz, $d_7\text{-DMF}$, 223K): 1. Charge: -24,6 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 54,9 \text{ Hz}$); -24,0 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 110 \text{ Hz}$); -21,3 (s, dppm nicht koordiniert); 26,6 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9,6 \text{ Hz}$); 29,1 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 110 \text{ Hz}$); 29,4 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 9,6 \text{ Hz}$); 31,0 (d, $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 54,9 \text{ Hz}$) ppm.

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1621 (vs), $\nu_{\text{DMF}}(\text{C}=\text{O})$ 1666 (s).

Die als zweite Charge erhaltenen Kristalle waren einer Röntgenstrukturanalyse zugänglich.

c) Umsetzung von (d4)-(1c) und dppm in der Stöchiometrie 2 : 1 in THF

Bei RT wurde 0,20 g (0,68 mmol) $[(py)_2Ni(C_2D_4COO)]$ **(d4)-(1c)** in 10 ml THF suspendiert und diese Suspension anschließend mit 0,13 g dppm (0,34 mmol) dppm in Festsubstanz versetzt. Unter kräftigem Rühren löste sich der grüne Ausgangsstoff und es bildete sich für kurze Zeit eine nahezu klare, orangebraune Lösung. Diese wurde augenblicklich über eine Schlenkfritte klarfiltriert, wobei in der Vorlage das Produkt bereits in gelben Plättchen zu kristallisieren begann. Nach zwei Stunden wurde der entstandene kristalline Feststoff durch erneute Filtration isoliert und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 150 mg gelber, kristalliner Feststoff (schwerlöslich in THF, Diethylether, Toluol, DMF).

IR (Nujol, cm^{-1}): $\nu(C=O)$ 1634 (vs), $\nu(C=O)$ 1549 (vs).

Die genaue Identität der Verbindung ist bisher nicht geklärt, eine Elementaranalyse legt aber eine Zusammensetzung von $[(dppm)\{Ni(C_2D_4COO)\}_2]_n$ nahe. Allerdings scheint das Produkt auch geringe Mengen Pyridin zu enthalten.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{31}D_8H_{22}O_4P_2Ni_2$, $M = 653,85$ g/mol): C 56,70 (56,95); H+D 6,00 (4,62); N 0,36 (0,00) %

4.5. Reaktionen nickelacyclischer Carboxylate mit organischen Substraten.

Die Versuchsvorschriften für die Umsetzung von **(1b)-(3b)** bzw. **(1c)** und **(2c)** mit Di-p-tolyl-disulfid und α -Brompropiophenon wurden bereits publiziert^[185] und sind an dieser Stelle nicht noch einmal aufgeführt.

4.5.1. Umsetzung von $[(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]$ (2b) mit N-Bromsuccinimid (NBS)

Zu einer Lösung von 0,72 g (2,11 mmol) $[(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)]$ **(2b)** in 20 ml DMF wurde unter kräftigem Rühren 0,21 g (1,18 mmol) N-Bromsuccinimid gegeben. Dabei veränderte sich die Farbe der Lösung rasch zu gelbbraun. Es wurde über Nacht weitergerührt und anschließend die nun grüne Lösung bei 40 °C unter reduziertem Druck zur Trockne eingengt. Das erhaltene zähe grüne Harz wurde bei 40 °C am Ölpumpenvakuum getrocknet und dann mit 15 ml verdünnter Salzsäure hydrolysiert. Ab diesem Punkt wurde nicht mehr unter Schutzgas gearbeitet. Die wässrige Phase wurde nun mit Chloroform (2 \times 15 ml) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten Chloroformphasen mit wässriger Sodalösung (2 \times 20 ml) ausgeschüttelt. Aus den vereinigten wässrigen Phasen wurde das Produkt durch Ansäuern (Salzsäure) und nachfolgende Extraktion mit Chloroform (2 \times 20 ml) abgetrennt. Nach Trocknen der vereinigten Chloroformphasen über Na_2SO_4 und Abdestillieren des Chloroforms blieb ein klares, farbloses Öl zurück. Dieses wurde am Ölpumpenvakuum

getrocknet und über Nacht bei 5 °C gelagert, wobei es zu einem wachsartigen Feststoff erstarrte.

Ausbeute: 250 mg (93 % d. Th.) 2-(2,3,4-Triethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-yl)buttersäure (**29**) (Gemisch der Diastereomeren: Verhältnis der Enantiomerenpaare 2:1)

Elementaranalyse (berechnet für $C_{14}H_{22}O_4$, $M = 254,33$ g/mol): C 66,06 (66,12); H 8,45 (8,72) %.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): dominierendes Enantiomerenpaar: 0,69 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,4$ Hz, CH_3); 0,92 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, CH_3); 1,03 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,5$ Hz, CH_3); 1,14 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, CH_3); 1,50-1,80 (3H, m, $\text{CHH}' + \text{CHH}''$); 2,14 (1H, m, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2$ Hz, CHH'); 2,20-2,40 (4H, m, CH_2); 2,64 (1H, dd, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 11,4$ Hz; $^3\text{J}(\text{H-H}) = 3,6$ Hz; CH); 7,3-8,5 (1H, br, COOH) ppm. anderes Enantiomerenpaar: 0,63 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,4$ Hz, CH_3); 0,87 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2$ Hz, CH_3); 1,08 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,4$ Hz, CH_3); 1,14 (3H, t, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,6$ Hz, CH_3); 1,10-1,25 (1H, m, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 2,8$ Hz; CHH'); 1,63 (1H, m, CHH''); 1,82 (1H, m, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2$ Hz, CHH'); 1,99 (1H, m, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 7,2$ Hz, CHH''); 2,15-2,35 (4H, m, CH_2); 2,57 (1H, dd, $^3\text{J}(\text{H-H}) = 11,8$ Hz; $^3\text{J}(\text{H-H}) = 3,0$ Hz; CH); 8,2-9,3 (1H, br, COOH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): dominierendes Enantiomerenpaar: 6,9 (CH_3); 12,0 (CH_3); 12,2 (CH_3); 12,7 (CH_3); 17,1 (CH_2); 19,7 (CH_2); 20,2 (CH_2); 26,5 (CH_2); 53,8 (CH); 89,4 (C); 131,9 ($>\text{C}=\text{}$); 163,2 ($=\text{C}<$); 173,4 (COO); 177,4 (COO) ppm. anderes Enantiomerenpaar: 6,9 (CH_3); 11,7 (CH_3); 12,0 (CH_3); 12,9 (CH_3); 17,3 (CH_2); 19,2 (CH_2); 19,6 (CH_2); 27,1 (CH_2); 53,7 (CH); 89,4 (C); 132,1 ($>\text{C}=\text{}$); 162,4 ($=\text{C}<$); 173,2 (COO); 177,1 (COO) ppm.

IR (als Methylester) (Gasphase, cm^{-1}): dominierendes Enantiomerenpaar: 2979 (m), 2951 (m), 1782 (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$); 1746 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$); 1464 (w); 1352 (w); 1169 (m); 1080 (w). anderes Enantiomerenpaar: 2979 (m), 2951 (m), 1782 (vs, $\nu(\text{C}=\text{O})$); 1745 (m, $\nu(\text{C}=\text{O})$); 1464 (w); 1351 (w); 1240 (w); 1160 (w); 1083 (w).

MS (DEI): m/z (%) = 255 $[\text{M}+1]^+$ (94), 167 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2]^+$ (100), 139 $[\text{M}-\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2-\text{Et}]$ (20), 111 (18), 74 (23).

Eine alternative Synthese für (**29**) ist unter 4.5.13. angegeben.

4.5.2. Umsetzung von [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2b**) mit β -Bromstyrol

0,61 g (1,79 mmol) [(bipy)Ni(C(Et)=C(Et)-COO)] (**2b**) wurden in 13 ml DMF gelöst und anschließend mit 0,24 ml (1,86 mmol) β -Bromstyrol versetzt. Die Lösung wurde 2 Wochen bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe nach grün ändert. Nun wurde das DMF bei 40 °C unter reduziertem Druck abdestilliert und der verbleibende Rückstand mit wässriger

Salzsäure hydrolysiert. Anschließend wurde mit 2×20 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Chloroformphasen wurden mit wässriger Sodalösung (2×20 ml) ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 getrocknet und zur Trockne eingeengt (1. organische Fraktion). Die vereinigten wässrigen Phasen wurden mit Salzsäure angesäuert und mit 2×20 ml Chloroform extrahiert. Durch Trocknen dieser Chloroformphasen über Na_2SO_4 und anschließendes Einengen zur Trockne wurde eine zweite organische Fraktion erhalten, in welcher die organischen Säuren unter den Produkten enthalten waren.

1. organische Phase: Das Massenspektrum des erhaltenen gelben Öls (ca. 160 mg) belegt, dass in dieser Fraktion unter anderem 1,4-Diphenyl-1,3-butadien enthalten ist. Durch Kristallisation aus einem Gemisch aus Heptan und THF wurden farblose Kristalle dieser Verbindung erhalten.

Schmelzpunkt: 152-153 °C (Lit.: 151-154 °C 1,4-Diphenyl-1,3-Butadien)

MS (DEI): m/z (%) = 206 $[\text{M (1,4-Diphenyl-1,3-butadien)}]^+$ (100), 184 $[\text{M (}^{81}\text{Br-Styrol)}]^+$ (20), 182 $[\text{M (}^{79}\text{Br-Styrol)}]^+$ (22), 103 $[\text{Ph-CH=CH}]^+$ (20), 91 (25).

2. organische Phase: Neben DMF sind in dieser Fraktion **(29)** und ein Produkt **(31)**, welches in seiner Molekülmasse dem Zielprodukt $\text{Ph-CH=CH-C(Et)=C(Et)-COOH}$ entspricht, enthalten (siehe Massenspektrum).

MS (DEI): m/z (%) = 255 $[\text{M}+1 \text{ (29)}]^+$ (15), 230 $[\text{M (31)}]^+$ (100), 213 $[\text{M-OH (31)}]^+$ (15), 185 $[\text{M-OH-CO (31)}]^+$ (23), 167 $[\text{M-C}_4\text{H}_7\text{O}_2 \text{ (29)}]$ (31), 155 (20), 129 (23), 91 (18).

4.5.3. Umsetzungen von Verbindungen der Typs 2 mit α -Halogencarbonylverbindungen

4.5.4. Allgemeine Versuchsvorschrift

Zu einer Suspension von $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C(Et)=C(Et)-COO})]$ **(2b)** (bzw. $[(\text{bipy})\text{Ni}(\text{C(Me)=C(Me)-COO})]$) in THF (10-15 ml pro mmol **(2)**) wurde bei RT unter kräftigem Rühren die entsprechende α -Halogencarbonylverbindung (1,00-1,05 Äquivalente) gegeben. Die anfänglich rote Suspension begann nun sich langsam grün zu verfärben. Der Endpunkt der Reaktion war erreicht, wenn eine grüne Lösung mit weißlich-blassgrünem Feststoff entstanden war (zumeist nach Rühren über Nacht). Anschließend wurde das THF unter reduziertem Druck bei RT abdestilliert und der gebildete Rückstand mit 1M Salzsäure (ca. 10 ml pro mmol **(2)**) hydrolysiert (ab diesem Punkt wurde nicht mehr unter Schutzgas gearbeitet). Die wässrige Phase wurde nun mit Chloroform ($2 \times$ etwa 10 ml pro mmol **(2)**) extrahiert. Anschließend wurden die vereinigten Chloroformphasen mit wässriger Sodalösung (2×10 ml pro mmol **(2)**) ausgeschüttelt. Aus den vereinigten wässrigen Phasen wurden die

Produkte durch Ansäuern (Salzsäure) und nachfolgende Extraktion mit Chloroform (2-3 × 10 ml pro mmol (**2**)) abgetrennt. Nach Trocknen der vereinigten Chloroformphasen über Na₂SO₄ und Abdestillieren des Chloroforms bleiben die Produkte als Feststoffe bzw. langsam kristallisierende Öle zurück.

Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalysen wurden meist durch langsames Abdampfen einer Lösung des Produktes in einer Mischung aus Aceton und Heptan erhalten.

4.5.5. Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(2'-naphtyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**34**)

Ansatz: 0,45 g (1,32 mmol) (**2b**)

0,34 g (1,36 mmol) α -Brom-2'-acenaphthon

Ausbeute: 300 mg (76 % d. Th.) (**34**).

Elementaranalyse (berechnet für C₁₉H₂₀O₃, M = 296,37 g/mol): C 76,91 (77,00); H 6,80 (6,80) %.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): (Hydroxylactonform (*)) und Ketosäureform (+) liegen in Lösung in gleichen Anteilen vor. Aus diesem Grund war nicht für alle Signale möglich, eine klare Zuordnung zu der einen oder anderen Form zu treffen.): 11,6 (CH₃ *); 12,2 (CH₃ +); 13,9 (CH₃ *); 14,0 (CH₃ +); 19,8 (CH₂ *); 22,7 (CH₂ +); 26,5 (CH₂ *); 28,4 (CH₂ +); 40,7 (CH₂ *); 43,6 (CH₂ +); 100,9 (C-OH *); 122,9 (CH); 123,9 (CH); 124,3 (CH); 126,4 (CH); 126,60 (CH); 126,63 (CH); 126,9 (>C= *); 127,5 (CH); 127,7 (CH); 128,3 (3 × CH); 128,5 (CH); 129,6 (CH); 129,8 (CH); 132,0 (>C= +); 132,5 (*i*-C); 132,8 (*i*-C); 133,2 (*i*-C); 134,3 (*i*-C); 135,5 (*i*-C +); 139,8 (*i*-C *); 148,4 (=C< +); 151,2 (=C< *); 165,4 (COO *); 173,0 (COO +); 197,6 (C=O +) ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 296 [M⁺] (15), 278 [M⁺-H₂O] (4), 250 [M⁺-H₂O -CO] (6), 155 (100), 127 [naphtyl⁺] (48), 124 (40).

4.5.6. Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(o,p-dichlorophenyl)-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (**35**)

Ansatz: 0,45 g (1,32 mmol) (**2b**)

0,36 g (1,34 mmol) 2,4-Dichlorphenacylbromid

Ausbeute: 310 mg (74 % d. Th.) (**35**).

Elementaranalyse (berechnet für C₁₅H₁₆Cl₂O₃, M = 315,20 g/mol): C 56,96 (57,16); H 5,16 (5,12) %.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, CDCl₃): Ketosäureform: 12,0 (CH₃); 14,0 (CH₃); 22,5 (CH₂); 29,0 (CH₂); 48,0 (CH₂); 127,2 (CH Ph); 130,1 (CH Ph); 130,2 (CH Ph); 131,5 (*i*-C Ph); 131,6

(>C=); 136,9 (*i*-C Ph); 137,9 (*p*-Cl-C Ph); 148,9 (=C<); 172,6 (COO); 198,5 (C=O) ppm. Hydroxylactonform: 11,7 (CH₃); 13,9 (CH₃); 19,7 (CH₂); 26,6 (CH₂); 37,3 (CH₂); 99,8 (C-OH); 126,2 (>C=); 126,9 (*m*-CH Ph); 128,9 (*m*-CH Ph); 131,0 (*o*-CH Ph); 132,8 (*p*-Cl-C Ph); 135,2 (*o*-Cl-C Ph); 137,4 (*i*-C Ph); 152,2 (=C<); 165,3 (COO) ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 315 [M^+] (6), 297 [$M^+ - H_2O$] (33), 269 [$M^+ - H_2O - CO$] (9), 175 (52), 173 [$2,4\text{-Cl}_2\text{-Ph-C}\equiv\text{O}^+$] (84), 124 (100).

4.5.7. Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(*p*-bromophenyl)-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-on (36)

Ansatz: 0,62 g (1,82 mmol) (2b)

0,51 g (1,83 mmol) 4,ω-Dibromacetophenon

Ausbeute: 430 mg (72 % d. Th.) (36).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{15}H_{17}BrO_3$, $M = 325,20$ g/mol): C 55,28 (55,40); H 5,23 (5,27) %.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): Ketosäureform: 12,1 (CH₃); 14,0 (CH₃); 22,6 (CH₂); 28,7 (CH₂); 43,5 (CH₂); 128,1 (*p*-Br-C Ph); 129,6 (2 × *o*-CH Ph); 131,8 (2 × *m*-CH Ph); 131,7 (>C=); 135,8 (*i*-C Ph); 148,8 (=C<); 172,8 (COO); 196,4 (C=O) ppm. Hydroxylactonform: 11,6 (CH₃); 13,9 (CH₃); 19,7 (CH₂); 26,5 (CH₂); 40,7 (CH₂); 100,5 (C-OH); 122,9 (*p*-Br-C Ph); 126,8 (>C=); 127,0 (2 × *o*-CH Ph); 131,5 (2 × *m*-CH Ph); 141,8 (*i*-C phenyl); 151,3 (=C<); 165,4 (COO) ppm.

4.5.8. Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-6-(*p*-cyanophenyl)-5,6-dihydro-2*H*-pyran-2-on (37)

Ansatz: 0,30 g (0,88 mmol) (2b)

0,20 g (0,89 mmol) 4-Cyanophenacylbromid

Ausbeute: 160 mg (67 % d. Th.) (37).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{16}H_{17}NO_3$, $M = 271,32$ g/mol): C 70,70 (70,83); H 6,33 (6,32); N 4,92 (5,16) %.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): Hydroxylactonform: 11,6 (CH₃); 13,7 (CH₃); 19,6 (CH₂); 26,6 (CH₂); 40,5 (CH₂); 100,3 (C-OH); 112,6 (*p*-NC-C Ph); 118,4 (CN); 126,2 (2 × *o*-CH Ph); 126,7 (>C=); 132,2 (2 × *m*-CH Ph); 147,5 (*i*-C Ph); 151,6 (=C<); 165,5 (COO) ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 272 [$M^+ + 1$] (10), 254 [$M^+ - OH$] (32), 225 [$M^+ - H_2O - CO$] (24), 130 (100), 130 [NC-Ph-C≡O⁺] (100), 124 (88), 102 [NC-Ph⁺] (55).

4.5.9. Synthese von 5,6-Diethyl-2-hydroxy-1,11,11-trimethyl-3-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]-undec-5-en-4-on (38)

Ansatz: 0,71 g (2,08 mmol) **(2b)**

0,49 g (2,12 mmol) [(1R)-endo]-(+)-3-Bromcampher

Ausbeute: 500 mg (86 % d. Th.) **(38)**.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{17}H_{26}O_3$, $M = 278,39$ g/mol): C 73,30 (73,34); H 9,42 (9,41) %.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): 9,1 (CH₃); 12,3 (CH₃); 14,2 (CH₃); 19,8 (CH₃); 20,1 (CH₂); 20,4 (CH₂); 20,6 (CH₃); 24,8 (CH₂); 29,8 (CH₂); 45,9 (C); 46,8 (CH); 48,2 (CH); 55,0 (C); 106,7 (C-OH); 127,1 (>C=); 154,1 (=C<); 163,8 (COO) ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 279 [$M^+ + 1$] (62), 278 [M^+] (27), 261 [$M^+ - OH$] (100), 260 [$M^+ - H_2O$] (26), 232 [$M^+ - H_2O - CO$] (14), 140 (15).

4.5.10. Synthese von 2-Hydroxy-1,5,6,11,11-pentamethyl-3-oxatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-5-en-4-on (39)

Ansatz: 0,43 g (1,37 mmol) [(bipy)Ni(C(Me)=C(Me)-COO)]

0,33 g (1,43 mmol) [(1R)-endo]-(+)-3-Bromcampher

Ausbeute: 230 mg (67 % d. Th.) **(39)**.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{15}H_{22}O_3$, $M = 250,34$ g/mol): C 71,22 (71,97); H 8,77 (8,86) %.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, $CDCl_3$): 9,1 (CH₃); 12,5 (CH₃); 18,9 (CH₃); 19,9 (CH₃); 20,3 (CH₂); 20,6 (CH₃); 29,7 (CH₂); 45,9 (C); 48,0 (CH); 49,6 (CH); 55,0 (C); 106,7 (C-OH); 121,0 (>C=); 149,6 (=C<); 164,3 (COO) ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 251 [$M^+ + 1$] (76), 250 [M^+] (30), 233 [$M^+ - OH$] (100), 232 [$M^+ - H_2O$] (27), 112 (98).

4.5.11. Synthese von (2Z)-2-Ethyl-3-(2-oxotetrahydrofuran-3-yl)pent-2-ensäure (40)

Ansatz: 0,33 g (0,97 mmol) **(2b)**

0,16 g (0,97 mmol) α -Brom- γ -butyrolacton

Ausbeute: 180 mg (87 % d. Th.) **(40)**.

Elementaranalyse (berechnet für $C_{11}H_{16}O_4$, $M = 212,24$ g/mol): C 62,33 (62,25); H 7,58 (7,60) %.

1H -NMR (200 MHz, $CDCl_3$): 1,08 (6H, m, $^3J(^1H-^1H) = 7,6$ Hz, $2 \times CH_3$); 2,1-2,5 (6H, m, $3 \times CH_2$); 4,03 (1H, dd, $^3J(1H-1H) = 9,6$ Hz, $^3J(1H-1H) = 11,3$ Hz, CH); 4,22 (1H, m, CHH'); 5,1-5,3 (2H, m, CH=CH); 5,8-6,0 (2H, m, CH=CH); 7,1-7,3 (2H, m, CH=CH); 7,4-7,6 (2H, m, CH=CH); 7,7-7,9 (2H, m, CH=CH); 8,0-8,2 (2H, m, CH=CH); 8,3-8,5 (2H, m, CH=CH); 8,6-8,8 (2H, m, CH=CH); 8,9-9,1 (2H, m, CH=CH); 9,2-9,4 (2H, m, CH=CH); 9,5-9,7 (2H, m, CH=CH); 9,8-10,0 (2H, m, CH=CH); 10,1-10,3 (2H, m, CH=CH); 10,4-10,6 (2H, m, CH=CH); 10,7-10,9 (2H, m, CH=CH); 11,0-11,2 (2H, m, CH=CH); 11,3-11,5 (2H, m, CH=CH); 11,6-11,8 (2H, m, CH=CH); 11,9-12,1 (2H, m, CH=CH); 12,2-12,4 (2H, m, CH=CH); 12,5-12,7 (2H, m, CH=CH); 12,8-13,0 (2H, m, CH=CH); 13,1-13,3 (2H, m, CH=CH); 13,4-13,6 (2H, m, CH=CH); 13,7-13,9 (2H, m, CH=CH); 14,0-14,2 (2H, m, CH=CH); 14,3-14,5 (2H, m, CH=CH); 14,6-14,8 (2H, m, CH=CH); 14,9-15,1 (2H, m, CH=CH); 15,2-15,4 (2H, m, CH=CH); 15,5-15,7 (2H, m, CH=CH); 15,8-16,0 (2H, m, CH=CH); 16,1-16,3 (2H, m, CH=CH); 16,4-16,6 (2H, m, CH=CH); 16,7-16,9 (2H, m, CH=CH); 17,0-17,2 (2H, m, CH=CH); 17,3-17,5 (2H, m, CH=CH); 17,6-17,8 (2H, m, CH=CH); 17,9-18,1 (2H, m, CH=CH); 18,2-18,4 (2H, m, CH=CH); 18,5-18,7 (2H, m, CH=CH); 18,8-19,0 (2H, m, CH=CH); 19,1-19,3 (2H, m, CH=CH); 19,4-19,6 (2H, m, CH=CH); 19,7-19,9 (2H, m, CH=CH); 20,0-20,2 (2H, m, CH=CH); 20,3-20,5 (2H, m, CH=CH); 20,6-20,8 (2H, m, CH=CH); 20,9-21,1 (2H, m, CH=CH); 21,2-21,4 (2H, m, CH=CH); 21,5-21,7 (2H, m, CH=CH); 21,8-22,0 (2H, m, CH=CH); 22,1-22,3 (2H, m, CH=CH); 22,4-22,6 (2H, m, CH=CH); 22,7-22,9 (2H, m, CH=CH); 23,0-23,2 (2H, m, CH=CH); 23,3-23,5 (2H, m, CH=CH); 23,6-23,8 (2H, m, CH=CH); 23,9-24,1 (2H, m, CH=CH); 24,2-24,4 (2H, m, CH=CH); 24,5-24,7 (2H, m, CH=CH); 24,8-25,0 (2H, m, CH=CH); 25,1-25,3 (2H, m, CH=CH); 25,4-25,6 (2H, m, CH=CH); 25,7-25,9 (2H, m, CH=CH); 26,0-26,2 (2H, m, CH=CH); 26,3-26,5 (2H, m, CH=CH); 26,6-26,8 (2H, m, CH=CH); 26,9-27,1 (2H, m, CH=CH); 27,2-27,4 (2H, m, CH=CH); 27,5-27,7 (2H, m, CH=CH); 27,8-28,0 (2H, m, CH=CH); 28,1-28,3 (2H, m, CH=CH); 28,4-28,6 (2H, m, CH=CH); 28,7-28,9 (2H, m, CH=CH); 29,0-29,2 (2H, m, CH=CH); 29,3-29,5 (2H, m, CH=CH); 29,6-29,8 (2H, m, CH=CH); 29,9-30,1 (2H, m, CH=CH); 30,2-30,4 (2H, m, CH=CH); 30,5-30,7 (2H, m, CH=CH); 30,8-31,0 (2H, m, CH=CH); 31,1-31,3 (2H, m, CH=CH); 31,4-31,6 (2H, m, CH=CH); 31,7-31,9 (2H, m, CH=CH); 32,0-32,2 (2H, m, CH=CH); 32,3-32,5 (2H, m, CH=CH); 32,6-32,8 (2H, m, CH=CH); 32,9-33,1 (2H, m, CH=CH); 33,2-33,4 (2H, m, CH=CH); 33,5-33,7 (2H, m, CH=CH); 33,8-34,0 (2H, m, CH=CH); 34,1-34,3 (2H, m, CH=CH); 34,4-34,6 (2H, m, CH=CH); 34,7-34,9 (2H, m, CH=CH); 35,0-35,2 (2H, m, CH=CH); 35,3-35,5 (2H, m, CH=CH); 35,6-35,8 (2H, m, CH=CH); 35,9-36,1 (2H, m, CH=CH); 36,2-36,4 (2H, m, CH=CH); 36,5-36,7 (2H, m, CH=CH); 36,8-37,0 (2H, m, CH=CH); 37,1-37,3 (2H, m, CH=CH); 37,4-37,6 (2H, m, CH=CH); 37,7-37,9 (2H, m, CH=CH); 38,0-38,2 (2H, m, CH=CH); 38,3-38,5 (2H, m, CH=CH); 38,6-38,8 (2H, m, CH=CH); 38,9-39,1 (2H, m, CH=CH); 39,2-39,4 (2H, m, CH=CH); 39,5-39,7 (2H, m, CH=CH); 39,8-40,0 (2H, m, CH=CH); 40,1-40,3 (2H, m, CH=CH); 40,4-40,6 (2H, m, CH=CH); 40,7-40,9 (2H, m, CH=CH); 41,0-41,2 (2H, m, CH=CH); 41,3-41,5 (2H, m, CH=CH); 41,6-41,8 (2H, m, CH=CH); 41,9-42,1 (2H, m, CH=CH); 42,2-42,4 (2H, m, CH=CH); 42,5-42,7 (2H, m, CH=CH); 42,8-43,0 (2H, m, CH=CH); 43,1-43,3 (2H, m, CH=CH); 43,4-43,6 (2H, m, CH=CH); 43,7-43,9 (2H, m, CH=CH); 44,0-44,2 (2H, m, CH=CH); 44,3-44,5 (2H, m, CH=CH); 44,6-44,8 (2H, m, CH=CH); 44,9-45,1 (2H, m, CH=CH); 45,2-45,4 (2H, m, CH=CH); 45,5-45,7 (2H, m, CH=CH); 45,8-46,0 (2H, m, CH=CH); 46,1-46,3 (2H, m, CH=CH); 46,4-46,6 (2H, m, CH=CH); 46,7-46,9 (2H, m, CH=CH); 47,0-47,2 (2H, m, CH=CH); 47,3-47,5 (2H, m, CH=CH); 47,6-47,8 (2H, m, CH=CH); 47,9-48,1 (2H, m, CH=CH); 48,2-48,4 (2H, m, CH=CH); 48,5-48,7 (2H, m, CH=CH); 48,8-49,0 (2H, m, CH=CH); 49,1-49,3 (2H, m, CH=CH); 49,4-49,6 (2H, m, CH=CH); 49,7-49,9 (2H, m, CH=CH); 50,0-50,2 (2H, m, CH=CH); 50,3-50,5 (2H, m, CH=CH); 50,6-50,8 (2H, m, CH=CH); 50,9-51,1 (2H, m, CH=CH); 51,2-51,4 (2H, m, CH=CH); 51,5-51,7 (2H, m, CH=CH); 51,8-52,0 (2H, m, CH=CH); 52,1-52,3 (2H, m, CH=CH); 52,4-52,6 (2H, m, CH=CH); 52,7-52,9 (2H, m, CH=CH); 53,0-53,2 (2H, m, CH=CH); 53,3-53,5 (2H, m, CH=CH); 53,6-53,8 (2H, m, CH=CH); 53,9-54,1 (2H, m, CH=CH); 54,2-54,4 (2H, m, CH=CH); 54,5-54,7 (2H, m, CH=CH); 54,8-55,0 (2H, m, CH=CH); 55,1-55,3 (2H, m, CH=CH); 55,4-55,6 (2H, m, CH=CH); 55,7-55,9 (2H, m, CH=CH); 56,0-56,2 (2H, m, CH=CH); 56,3-56,5 (2H, m, CH=CH); 56,6-56,8 (2H, m, CH=CH); 56,9-57,1 (2H, m, CH=CH); 57,2-57,4 (2H, m, CH=CH); 57,5-57,7 (2H, m, CH=CH); 57,8-58,0 (2H, m, CH=CH); 58,1-58,3 (2H, m, CH=CH); 58,4-58,6 (2H, m, CH=CH); 58,7-58,9 (2H, m, CH=CH); 59,0-59,2 (2H, m, CH=CH); 59,3-59,5 (2H, m, CH=CH); 59,6-59,8 (2H, m, CH=CH); 59,9-60,1 (2H, m, CH=CH); 60,2-60,4 (2H, m, CH=CH); 60,5-60,7 (2H, m, CH=CH); 60,8-61,0 (2H, m, CH=CH); 61,1-61,3 (2H, m, CH=CH); 61,4-61,6 (2H, m, CH=CH); 61,7-61,9 (2H, m, CH=CH); 62,0-62,2 (2H, m, CH=CH); 62,3-62,5 (2H, m, CH=CH); 62,6-62,8 (2H, m, CH=CH); 62,9-63,1 (2H, m, CH=CH); 63,2-63,4 (2H, m, CH=CH); 63,5-63,7 (2H, m, CH=CH); 63,8-64,0 (2H, m, CH=CH); 64,1-64,3 (2H, m, CH=CH); 64,4-64,6 (2H, m, CH=CH); 64,7-64,9 (2H, m, CH=CH); 65,0-65,2 (2H, m, CH=CH); 65,3-65,5 (2H, m, CH=CH); 65,6-65,8 (2H, m, CH=CH); 65,9-66,1 (2H, m, CH=CH); 66,2-66,4 (2H, m, CH=CH); 66,5-66,7 (2H, m, CH=CH); 66,8-67,0 (2H, m, CH=CH); 67,1-67,3 (2H, m, CH=CH); 67,4-67,6 (2H, m, CH=CH); 67,7-67,9 (2H, m, CH=CH); 68,0-68,2 (2H, m, CH=CH); 68,3-68,5 (2H, m, CH=CH); 68,6-68,8 (2H, m, CH=CH); 68,9-69,1 (2H, m, CH=CH); 69,2-69,4 (2H, m, CH=CH); 69,5-69,7 (2H, m, CH=CH); 69,8-70,0 (2H, m, CH=CH); 70,1-70,3 (2H, m, CH=CH); 70,4-70,6 (2H, m, CH=CH); 70,7-70,9 (2H, m, CH=CH); 71,0-71,2 (2H, m, CH=CH); 71,3-71,5 (2H, m, CH=CH); 71,6-71,8 (2H, m, CH=CH); 71,9-72,1 (2H, m, CH=CH); 72,2-72,4 (2H, m, CH=CH); 72,5-72,7 (2H, m, CH=CH); 72,8-73,0 (2H, m, CH=CH); 73,1-73,3 (2H, m, CH=CH); 73,4-73,6 (2H, m, CH=CH); 73,7-73,9 (2H, m, CH=CH); 74,0-74,2 (2H, m, CH=CH); 74,3-74,5 (2H, m, CH=CH); 74,6-74,8 (2H, m, CH=CH); 74,9-75,1 (2H, m, CH=CH); 75,2-75,4 (2H, m, CH=CH); 75,5-75,7 (2H, m, CH=CH); 75,8-76,0 (2H, m, CH=CH); 76,1-76,3 (2H, m, CH=CH); 76,4-76,6 (2H, m, CH=CH); 76,7-76,9 (2H, m, CH=CH); 77,0-77,2 (2H, m, CH=CH); 77,3-77,5 (2H, m, CH=CH); 77,6-77,8 (2H, m, CH=CH); 77,9-78,1 (2H, m, CH=CH); 78,2-78,4 (2H, m, CH=CH); 78,5-78,7 (2H, m, CH=CH); 78,8-79,0 (2H, m, CH=CH); 79,1-79,3 (2H, m, CH=CH); 79,4-79,6 (2H, m, CH=CH); 79,7-79,9 (2H, m, CH=CH); 80,0-80,2 (2H, m, CH=CH); 80,3-80,5 (2H, m, CH=CH); 80,6-80,8 (2H, m, CH=CH); 80,9-81,1 (2H, m, CH=CH); 81,2-81,4 (2H, m, CH=CH); 81,5-81,7 (2H, m, CH=CH); 81,8-82,0 (2H, m, CH=CH); 82,1-82,3 (2H, m, CH=CH); 82,4-82,6 (2H, m, CH=CH); 82,7-82,9 (2H, m, CH=CH); 83,0-83,2 (2H, m, CH=CH); 83,3-83,5 (2H, m, CH=CH); 83,6-83,8 (2H, m, CH=CH); 83,9-84,1 (2H, m, CH=CH); 84,2-84,4 (2H, m, CH=CH); 84,5-84,7 (2H, m, CH=CH); 84,8-85,0 (2H, m, CH=CH); 85,1-85,3 (2H, m, CH=CH); 85,4-85,6 (2H, m, CH=CH); 85,7-85,9 (2H, m, CH=CH); 86,0-86,2 (2H, m, CH=CH); 86,3-86,5 (2H, m, CH=CH); 86,6-86,8 (2H, m, CH=CH); 86,9-87,1 (2H, m, CH=CH); 87,2-87,4 (2H, m, CH=CH); 87,5-87,7 (2H, m, CH=CH); 87,8-88,0 (2H, m, CH=CH); 88,1-88,3 (2H, m, CH=CH); 88,4-88,6 (2H, m, CH=CH); 88,7-88,9 (2H, m, CH=CH); 89,0-89,2 (2H, m, CH=CH); 89,3-89,5 (2H, m, CH=CH); 89,6-89,8 (2H, m, CH=CH); 89,9-90,1 (2H, m, CH=CH); 90,2-90,4 (2H, m, CH=CH); 90,5-90,7 (2H, m, CH=CH); 90,8-91,0 (2H, m, CH=CH); 91,1-91,3 (2H, m, CH=CH); 91,4-91,6 (2H, m, CH=CH); 91,7-91,9 (2H, m, CH=CH); 92,0-92,2 (2H, m, CH=CH); 92,3-92,5 (2H, m, CH=CH); 92,6-92,8 (2H, m, CH=CH); 92,9-93,1 (2H, m, CH=CH); 93,2-93,4 (2H, m, CH=CH); 93,5-93,7 (2H, m, CH=CH); 93,8-94,0 (2H, m, CH=CH); 94,1-94,3 (2H, m, CH=CH); 94,4-94,6 (2H, m, CH=CH); 94,7-94,9 (2H, m, CH=CH); 95,0-95,2 (2H, m, CH=CH); 95,3-95,5 (2H, m, CH=CH); 95,6-95,8 (2H, m, CH=CH); 95,9-96,1 (2H, m, CH=CH); 96,2-96,4 (2H, m, CH=CH); 96,5-96,7 (2H, m, CH=CH); 96,8-97,0 (2H, m, CH=CH); 97,1-97,3 (2H, m, CH=CH); 97,4-97,6 (2H, m, CH=CH); 97,7-97,9 (2H, m, CH=CH); 98,0-98,2 (2H, m, CH=CH); 98,3-98,5 (2H, m, CH=CH); 98,6-98,8 (2H, m, CH=CH); 98,9-99,1 (2H, m, CH=CH); 99,2-99,4 (2H, m, CH=CH); 99,5-99,7 (2H, m, CH=CH); 99,8-100,0 (2H, m, CH=CH); 100,1-100,3 (2H, m, CH=CH); 100,4-100,6 (2H, m, CH=CH); 100,7-100,9 (2H, m, CH=CH); 101,0-101,2 (2H, m, CH=CH); 101,3-101,5 (2H, m, CH=CH); 101,6-101,8 (2H, m, CH=CH); 101,9-102,1 (2H, m, CH=CH); 102,2-102,4 (2H, m, CH=CH); 102,5-102,7 (2H, m, CH=CH); 102,8-103,0 (2H, m, CH=CH); 103,1-103,3 (2H, m, CH=CH); 103,4-103,6 (2H, m, CH=CH); 103,7-103,9 (2H, m, CH=CH); 104,0-104,2 (2H, m, CH=CH); 104,3-104,5 (2H, m, CH=CH); 104,6-104,8 (2H, m, CH=CH); 104,9-105,1 (2H, m, CH=CH); 105,2-105,4 (2H, m, CH=CH); 105,5-105,7 (2H, m, CH=CH); 105,8-106,0 (2H, m, CH=CH); 106,1-106,3 (2H, m, CH=CH); 106,4-106,6 (2H, m, CH=CH); 106,7-106,9 (2H, m, CH=CH); 107,0-107,2 (2H, m, CH=CH); 107,3-107,5 (2H, m, CH=CH); 107,6-107,8 (2H, m, CH=CH); 107,9-108,1 (2H, m, CH=CH); 108,2-108,4 (2H, m, CH=CH); 108,5-108,7 (2H, m, CH=CH); 108,8-109,0 (2H, m, CH=CH); 109,1-109,3 (2H, m, CH=CH); 109,4-109,6 (2H, m, CH=CH); 109,7-109,9 (2H, m, CH=CH); 110,0-110,2 (2H, m, CH=CH); 110,3-110,5 (2H, m, CH=CH); 110,6-110,8 (2H, m, CH=CH); 110,9-111,1 (2H, m, CH=CH); 111,2-111,4 (2H, m, CH=CH); 111,5-111,7 (2H, m, CH=CH); 111,8-112,0 (2H, m, CH=CH); 112,1-112,3 (2H, m, CH=CH); 112,4-112,6 (2H, m, CH=CH); 112,7-112,9 (2H, m, CH=CH); 113,0-113,2 (2H, m, CH=CH); 113,3-113,5 (2H, m, CH=CH); 113,6-113,8 (2H, m, CH=CH); 113,9-114,1 (2H, m, CH=CH); 114,2-114,4 (2H, m, CH=CH); 114,5-114,7 (2H, m, CH=CH); 114,8-115,0 (2H, m, CH=CH); 115,1-115,3 (2H, m, CH=CH); 115,4-115,6 (2H, m, CH=CH); 115,7-115,9 (2H, m, CH=CH); 116,0-116,2 (2H, m, CH=CH); 116,3-116,5 (2H, m, CH=CH); 116,6-116,8 (2H, m, CH=CH); 116,9-117,1 (2H, m, CH=CH); 117,2-117,4 (2H, m, CH=CH); 117,5-117,7 (2H, m, CH=CH); 117,8-118,0 (2H, m, CH=CH); 118,1-118,3 (2H, m, CH=CH); 118,4-118,6 (2H, m, CH=CH); 118,7-118,9 (2H, m, CH=CH); 119,0-119,2 (2H, m, CH=CH); 119,3-119,5 (2H, m, CH=CH); 119,6-119,8 (2H, m, CH=CH); 119,9-120,1 (2H, m, CH=CH); 120,2-120,4 (2H, m, CH=CH); 120,5-120,7 (2H, m, CH=CH); 120,8-121,0 (2H, m, CH=CH); 121,1-121,3 (2H, m, CH=CH); 121,4-121,6 (2H, m, CH=CH); 121,7-121,9 (2H, m, CH=CH); 122,0-122,2 (2H, m, CH=CH); 122,3-122,5 (2H, m, CH=CH); 122,6-122,8 (2H, m, CH=CH); 122,9-123,1 (2H, m, CH=CH); 123,2-123,4 (2H, m, CH=CH); 123,5-123,7 (2H, m, CH=CH); 123,8-124,0 (2H, m, CH=CH); 124,1-124,3 (2H, m, CH=CH); 124,4-124,6 (2H, m, CH=CH); 124,7-124,9 (2H, m, CH=CH); 125,0-125,2 (2H, m, CH=CH); 125,3-125,5 (2H, m, CH=CH); 125,6-125,8 (2H, m, CH=CH); 125,9-126,1 (2H, m, CH=CH); 126,2-126,4 (2H, m, CH=CH); 126,5-126,7 (2H, m, CH=CH); 126,8-127,0 (2H, m, CH=CH); 127,1-127,3 (2H, m, CH=CH); 127,4-127,6 (2H, m, CH=CH); 127,7-127,9 (2H, m, CH=CH); 128,0-128,2 (2H, m, CH=CH); 128,3-128,5 (2H, m, CH=CH); 128,6-128,8 (2H, m, CH=CH); 128,9-129,1 (2H, m, CH=CH); 129,2-129,4 (2H, m, CH=CH); 129,5-129,7 (2H, m, CH=CH); 129,8-130,0 (2H, m, CH=CH); 130,1-130,3 (2H, m, CH=CH); 130,4-130,6 (2H, m, CH=CH); 130,7-130,9 (2H, m, CH=CH); 131,0-131,2 (2H, m, CH=CH); 131,3-131,5 (2H, m, CH=CH); 131,6-131,8 (2H, m, CH=CH); 131,9-132,1 (2H, m, CH=CH); 132,2-132,4 (2H, m, CH=CH); 132,5-132,7 (2H, m, CH=CH); 132,8-133,0 (2H, m, CH=CH); 133,1-133,3 (2H, m, CH=CH); 133,4-133,6 (2H, m, CH=CH); 133,7-133,9 (2H, m, CH=CH); 134,0-134,2 (2H, m, CH=CH); 134,3-134,5 (2H, m, CH=CH); 134,6-134,8 (2H, m, CH=CH); 134,9-135,1 (2H, m, CH=CH); 135,2-135,4 (2H, m, CH=CH); 135,5-135,7 (2H, m, CH=CH); 135,8-136,0 (2H, m, CH=CH); 136,1-136,3 (2H, m, CH=CH); 136,4-136,6 (2H, m, CH=CH); 136,7-136,9 (2H, m, CH=CH); 137,0-137,2 (2H, m, CH=CH); 137,3-137,5 (2H, m, CH=CH); 137,6-137,8 (2H, m, CH=CH); 137,9-138,1 (2H, m, CH=CH); 138,2-138,4 (2H, m, CH=CH); 138,5-138,7 (2H, m, CH=CH); 138,8-139,0 (2H, m, CH=CH); 139,1-139,3 (2H, m, CH=CH); 139,4-139,6 (2H, m, CH=CH); 139,7-139,9 (2H, m, CH=CH); 140,0-140,2 (2H, m, CH=CH); 140,3-140,5 (2H, m, CH=CH); 140,6-140,8 (2H, m, CH=CH); 140,9-141,1 (2H, m, CH=CH); 141,2-141,4 (2H, m, CH=CH); 141,5-141,7 (2H, m, CH=CH); 141,8-142,0 (2H, m, CH=CH); 142,1-142,3 (2H, m, CH=CH); 142,4-142,6 (2H, m, CH=CH); 142,7-142,9 (2H, m, CH=CH); 143,0-143,2 (2H, m, CH=CH); 143,3-143,5 (2H, m, CH=CH); 143,6-143,8 (2H, m, CH=CH); 143,9-144,1 (2H, m, CH=CH); 144,2-144,4 (2H, m, CH=CH); 144,5-144,7 (2H, m, CH=CH); 144,8-145,0 (2H, m, CH=CH); 145,1-145,3 (2H, m, CH=CH); 145,4-145,6 (2H, m, CH=CH); 145,7-145,9 (2H, m, CH=CH); 146,0-146,2 (2H, m, CH=CH); 146,3-146,5 (2H, m, CH=CH); 146,6-146,8 (2H, m, CH=CH); 146,9-147,1 (2H, m, CH=CH); 147,2-147,4 (2H, m, CH=CH); 147,5-147,7 (2H, m, CH=CH); 147,8-148,0 (2H, m, CH=CH); 148,1-148,3 (2H, m, CH=CH); 148,4-148,6 (2H, m, CH=CH); 148,7-148,9 (2H, m, CH=CH); 149,0-149,2 (2H, m, CH=CH); 149,3-149,5 (2H, m, CH=CH); 149,6-149,8 (2H, m, CH=CH); 149,9-150,1 (2H, m, CH=CH); 150,2-150,4 (2H, m, CH=CH); 150,5-150,7 (2H, m, CH=CH); 150,8-151,0 (2H, m, CH=CH); 151,1-151,3 (2H, m, CH=CH); 151,4-151,6 (2H, m, CH=CH); 151,7-151,9 (2H, m, CH=CH); 152,0-152,2 (2H, m, CH=CH); 152,3-152,5 (2H, m, CH=CH); 152,6-152,8 (2H, m, CH=CH); 152,9-153,1 (2H, m, CH=CH); 153,2-153,4 (2H, m, CH=CH); 153

4,41 (1H, ddd, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,8 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 8,8 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 2,6 \text{ Hz}$, CHH'); 10,2-10,6 (br, 1H, COOH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): 13,3 (CH_3); 13,6 (CH_3); 23,0 (CH_2); 26,7 (CH_2); 28,9 (CH_2); 45,2 (CH); 66,6 (O- CH_2); 133,1 ($>\text{C}=\text{}$); 148,1 ($=\text{C}<$); 173,5 (COO); 176,7 (COO) ppm.

MS (DEI): m/z (%) = 213 [M^++1] (5), 194 [$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}$] (100), 166 [$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}$] (81), 151 [$\text{M}^+-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$] (72), 138 (48), 93 (65).

4.5.12. Synthese von 3,4-Diethyl-6-hydroxy-5,6-dimethyl-5,6-dihydro-2H-pyran-2-on (41)

Ansatz: 1,83 g (5,37 mmol) (2b)
0,58 g (5,44 mmol) 3-Chlorbutan-2-on

Ausbeute: 860 mg (81 % d. Th.) (41).

Elementaranalyse (berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$, $M = 198,26 \text{ g/mol}$): C 66,57 (66,64); H 9,25 (9,15) %.

^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): Hydroxylactonform (dominierendes Diastereomerenpaar): 1,02 (3H, t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,4 \text{ Hz}$, CH_3); 1,09 (3H, d, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,1 \text{ Hz}$, CH_3); 1,11 (3H, t, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,6 \text{ Hz}$, CH_3); 2,02 (1H, dq, $^2J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 14,2 \text{ Hz}$, $^3J(^1\text{H}-^1\text{H}) = 7,6 \text{ Hz}$, CHH'); 2,25-2,55 (4H, m, CHH' + CH_2 + CH); 3,45 (1H, br, OH) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz, CDCl_3): Hydroxylactonform (dominierendes Diastereomerenpaar): 12,2 (CH_3); 14,0 (CH_3); 15,8 (CH_3); 19,8 (CH_2); 24,9 (CH_2); 25,7 (CH_3); 41,2 (CH); 102,1 (C-OH); 125,9 ($>\text{C}=\text{}$); 157,3 ($=\text{C}<$); 164,9 (COO) ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): $\nu(\text{OH})$ 3343 (br, s), $\nu(\text{C}=\text{O})$ 1673 (s).

4.5.13. Umsetzung mit α -Bromisobutyrophenon

Ansatz: 0,46 g (1,34 mmol) (2b)
0,32 g (1,41 mmol) α -Bromisobutyrophenon

Ausbeute: 170 mg (29) (Rohprodukt).

Die Substanz wurde anhand ihres ^1H -NMR-Spektrums und ihres Massenspektrums identifiziert (siehe dazu 4.5.1.).

4.6. Synthese der Palladiumverbindungen

4.6.1. Synthese von [(tmeda)Pd(η^2 -dba)] (42)

Die hier angegebene Vorschrift hatte ursprünglich nicht die Synthese von (42) zum Ziel, was den Einsatz von BSA erklärt, da dieses sich nicht im Produkt wiederfindet.

0,65 g (0,71 mmol) rotbraunes $[(dba)_3Pd_2]$ werden in 10 ml THF und 2,5 ml tmeda suspendiert. Zu dieser Suspension wird bei RT 0,10 g BSA gegeben (BSA geht nicht ins Produkt ein). Unter Rühren geht der rotbraune Ausgangsstoff langsam in Lösung. Kurze Zeit später scheidet sich ein orangegelber Feststoff ab. Man erwärmt nun für 30 min auf 40 °C, lässt wieder auf Raumtemperatur abkühlen und isoliert den orangegelben, kristallinen Feststoff durch Filtration über eine Schlenkfritte. Das so erhaltene Rohprodukt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse können aus der Mutterlauge bei -20 °C gewonnen werden.

Ausbeute: 0,42 g (65 % d. Th.) orangefarbenes $[(tmeda)Pd(\eta^2-dba)]$ (**42**)

Elementaranalyse (berechnet für $C_{23}H_{30}N_2OPd$, $M = 456,93$ g/mol): C 60,33 (60,46); H 6,85 (6,62); N 6,18 (6,13) %.

1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF): 1,9-2,8 (16H, m, $4 \times CH_3-N + 2 \times N-CHH'$ tmeda); 3,84 (1H, d, $^3J = 10,1$ Hz, =CH koordinierte Doppelbindung), 4,29 (1H, d, $^3J = 10,1$ Hz, CH= koordinierte Doppelbindung), 6,8-7,7 (12H, m, $10 \times CH$ phenyl + $2 \times CH=$).

4.6.2. Synthese von $[(d^ippf)Pd(nb)]$ (**44**)

0,3 g (0,77 mmol) feste $[(nb)_3Pd]$ (**42**) wurde bei -30 °C mit einer auf diese Temperatur gekühlten Lösung von 0,36 g (0,86 mmol) d^ippf (Rohprodukt, eingesetzt als orangefarbenes Öl, Gehalt ≈ 90 %) in 20 ml THF versetzt. Die gebildete orangefarbene Lösung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde auf die Hälfte eingengt und bei -20 °C zur Kristallisation gestellt. Nach mehreren Tagen wurden die gebildeten Kristalle auf einer gekühlten Schlenkfritte gesammelt und anschließend bei RT im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge ließ sich nach weiterem Einengen und Überschichten mit Diethylether bei -20 °C weiteres Produkt isolieren.

Ausbeute: 120 mg (25 % d. Th.) orangefarbene Kristalle von (**44**).

Elementaranalyse (berechnet für $C_{29}H_{46}P_2FePd$, $M = 618,9$ g/mol): C 56,12 (56,28), H 7,52 (7,49).

1H -NMR (200 MHz, d_8 -THF): 0,58 (1H, d, $^2J(^1H-^1H) = 7,6$ Hz, CHH' Brückenkopf); 1,05-1,30 (15H, m, $4 \times CH_3 + 2 \times CHH' + CHH'$ Brückenkopf); 1,52 (2H, m, $2 \times CHH'$); 2,19 (4H, m, $^2J(^1H-^{31}P) = 6,0$ Hz, CH *i*-Pr); 2,88 (2H, s, CH); 2,99 (2H, d, $^2J(^1H-^{31}P) = 6,0$ Hz); 4,23 (2H, s, CH cp); 4,28 (6H, s, CH cp) ppm.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50 MHz, d_8 -THF): 20,0 (t, $^2J(^{13}C-^{31}P) = 5,0$ Hz, $4 \times CH_3$ *i*-Pr); 20,4 (br, $4 \times CH_3$ *i*-Pr); 26,9 (t, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 6,3$ Hz, $2 \times CH$ *i*-Pr); 27,0 (t, $^1J(^{13}C-^{31}P) = 7,6$ Hz, $2 \times CH$

i-Pr); 29,9 (t, $^4J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 5,0 \text{ Hz}$, $2 \times \text{CHH}'$); 43,4 (s, CHH'); 45,6 (s, $2 \times \text{CH}$ Brückenkopf); 64,2 (pseudo-dt, $2 \times =\text{CH}-$); 69,8 (s, $4 \times \text{CH}$ cp); 73,7 (t, $^2J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 3,8 \text{ Hz}$, $4 \times \text{CH}$ cp), 85,3 (t, $^1J(^{13}\text{C}-^{31}\text{P}) = 9,5 \text{ Hz}$, $2 \times \text{C}$ cp) ppm.

$^3\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (81 MHz, *d*₈-THF): 36,4 (s) ppm.

4.6.3. Synthese von [(dⁱppf)Pd(2,3-η²-acrylsäure)] (45)

Zu einer Lösung von 40 mg (0,065 mmol) [(dⁱppf)Pd(nb)] in 1 ml THF wurde bei 0 °C 30 µl (0,44 mmol) Acrylsäure gegeben. Unter Rühren wurde die orangefarbene Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und noch 30 min gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel komplett abdestilliert, das verbleibende Öl mit ca. 2 ml Diethylether versetzt und 20 min gerührt. Dann wurde die gelbe Lösung vom nicht gelösten Rückstand abdekantiert, über eine Schlenkfritte klarfiltriert und bei -20 °C zur Kristallisation gestellt.

Der verbleibende orangefarbene, ölige Rückstand wurde wieder in THF (einige Tropfen) aufgenommen und bei 5 °C zur Kristallisation gestellt.

Aus beiden Lösungen hatten sich nach zwei Tagen Kristalle abgeschieden. Mittels Röntgenstrukturanalyse konnte ermittelt werden, dass aus Diethylether [(dⁱppf)Pd(2,3-η²-acrylsäure)] (45) solventfrei kristallisiert, während aus THF (45)*THF erhalten wurde. Eine Ausbeute wurde nicht bestimmt. Neben den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen liegen z.Z. keine weiteren Analysendaten vor.

4.6.4. Synthese von [(IMes)₂Pd] (46) ^[134] ausgehend von [(nb)₃Pd] (43)

220 mg (0,57 mmol) [(nb)₃Pd] wurde bei -30 °C in 10 ml kaltem THF gelöst und bei dieser Temperatur unter kräftigem Rühren mit 350 mg (1,15 mmol) festem IMes versetzt. Es wurde 20 min gerührt und dann wurde die gelbe Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde zur Trockne eingeeengt und der verbleibende Rückstand in 8 ml Diethylether aufgenommen. Der dabei ausgefallene, gelbe Niederschlag wurde durch Filtration über eine Schlenkfritte isoliert und im Ölpumpevakuum getrocknet.

Aus der Mutterlauge konnten durch Kühlen auf -20 °C geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Ausbeute: 330 mg (81 % der Theorie) gelbes [(IMes)₂Pd] (46).

5. Literaturverzeichnis

- [1] <http://www.ipcc.ch/pub/online.html>.
- [2] N. Wiberg, *Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, deGruyter, New York **1995**.
- [3] <http://www.btv.umweltbundesamt.de/archiv/harnd.pdf>.
- [4] E. Fiedler, G. Grossmann, D.B. Kersebohm, G. Weiss, C. Witte in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition, Electronic Release (http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a16_465/abstract-fs.html).
- [5] <http://www.methanol.org>.
- [6] H.-J. Buysch in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition, Electronic Release (http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a05_197/abstract-fs.html).
- [7] A. Rokicki, W. Kuran, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* **1981**, C21, 135.
- [8] K. Soga, E. Imai, I. Hattori, *Polym. J.* **1981**, 13, 407
- [9] W. Kuran, T. Listos, *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, 195, 977.
- [10] D. J. Darensbourg, N. W. Stafford, T. Katsurao, *J. Mol. Cat. A*, **1994**, L1 - L4.
- [11] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Macromolecules* **1995**, 28, 7577.
- [12] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 155.
- [13] M. Cheng, E. B. Lobowski, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11018.
- [14] M. Super, E. J. Beckman, *Macromol. Symp.* **1998**, 127, 89.
- [15] D. J. Darensbourg, M. W. Holtcamp, G. E. Struck, M. S. Zimmer, S. A. Niezgoda, P. Rainey, J. B. Robertson, J. D. Draper, J. H. Reibenspies, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 107.
- [16] M. Cheng, D.R. Moore, J.J. Reczek, B.M. Chamberlain, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 8738.
- [17] D.R. Moore, M. Cheng, E.B. Lobkovsky, G.W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 2599.
- [18] O. Boullard, H. Leblanc, B. Besson in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th Edition, Electronic Release. (http://www.mrw.interscience.wiley.com/ueic/articles/a23_477/abstract-fs.html).
- [19] Autorenkollektiv, *Organikum*, 20. Auflage, Barth, Heidelberg, Leipzig **1996** und dort zitierte Literatur.

-
- [20] D. Walther, U. Ritter, S. Geßler, J. Sieler, M. Kunert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 101.
- [21] G. Bottaccio, G. P. Chiosoli, M. G. Felicioli, E. Tosi, *Gazz. Chim. Ital.* **1973**, 103, 105.
- [22] G. Bottaccio, *Gazz. Chim. Ital.* **1977**, 107, 499.
- [23] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055-10
- [24] E. Dinjus, M. Kunert, P. Wiegleben, Patent PCT Int. Appl. 2001, PIXXD2 WO 0117938 A1.
- [25] D. Walther, U. Ritter, R. Kempe, J. Sieler, B. Undeutsch, *Chem. Ber* **1992**, 125, 1529.
- [26] R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1243.
- [27] D. Walther, , *Coord. Chem. Rev.* **1987**, 79, 135.
- [28] A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim **1988**.
- [29] A. Behr, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 681.
- [30] P. Braunstein, D. Matt, D. Nobel, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 747.
- [31] D.H. Gibson, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2063.
- [32] W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, 153, 257.
- [33] X. Yin, J.R. Moss, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 181, 27.
- [34] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 182, 67.
- [35] Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1979**, 982.
- [36] Y. Inoue, Y. Sasaki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, 51, 8, 2375.
- [37] A. Musco, *J.C.S. Perkin I*, **1980**, 693.
- [38] A. Behr, K.-D. Juszak, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, 263.
- [39] A. Behr, K.-D. Juszak, W. Keim, *Synthesis* **1983**, 574.
- [40] S. Pitter, E. Dinjus, B. Jung, H. Görls, *Z. Naturforsch.* **1996**, 51B, 934.
- [41] S. Pitter, E. Dinjus, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 541, 243.
- [42] A. Elsagir, F. Gaßner, H. Görls, E. Dinjus, *J. Organomet. Chem* **2000**, 597, 139.
- [43] H. Hoberg, S. Gross, A. Milchereit, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 6, 567.
- [44] M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10008.
- [45] Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn* **1980**, 53, 3329.
- [46] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 238, 383.
- [47] D. Walther, H. Schönberg, E. Dinjus, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 377.
- [48] D. Walther, G. Bräunlich, R. Kempe, J. Sieler, *J. Organomet. Chem* **1992**, 436, 109.
- [49] T. Tsuda, S. Morikawa, R. Sumiya, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 3140.

-
- [50] T. Tsuda, S. Morikawa, N. Hasegawa, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 2978.
- [51] T. Tsuda, K. Maruta, Y. Kitaike, *J. Amer. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1498.
- [52] T. Tsuda, H. Yasakawa, K. Komori, *Macromolecules*, **1995**, 1356.
- [53] J. Louie, J.E. Gibby, M.V. Farnworth, T.N. Tekavec, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15188.
- [54] T.N. Tekavec, A.M. Arif, J. Louie, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7431.
- [55] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *236*, C28.
- [56] G. Burkhardt, H. Hoberg, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 1, 75.
- [57] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* **1982**, *22*, 6, 228.
- [58] E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler, D. Walther, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, *483*, 63.
- [59] J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golič, E. Dinjus, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *224*, 81.
- [60] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 11, 415.
- [61] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O. Lindqvist, L. Anderson, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *240*, 289.
- [62] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* **1984**, *24*, 8, 298.
- [63] B.M. Trost, F. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1971**, *28*, 2603.
- [64] K. Wiesner, P.-T. Ho, R.C. Jain, S.F. Lee, S. Oida, A. Philipp, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 1448.
- [65] W.G. Dauben, G.T. Rivers, R.J. Twieg, W.T. Zimmerman, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 5, 887.
- [66] G.L. Grunewald, D.P. Davis, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 15, 3074.
- [67] E. Uhlig, G. Fehske, B. Nestler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, *465*, 141.
- [68] R. Fischer, D. Walther, G. Bräunlich, B. Undeutsch, H. Bandmann, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *427*, 395.
- [69] T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya, A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7448.
- [70] K. Sano, T. Yamamoto, A. Yamamoto, *Chemistry Letters* **1983**, 115.
- [71] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *251*, C51.
- [72] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhardt, C. Krüger, M.J. Romão, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266*, 203.
- [73] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, L. Andersen, O. Lindqvist, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *276*, 99.
- [74] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *307*, C38.

-
- [75] H. Hoberg, Y. Peres, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 307, C41.
- [76] H. Hoberg, Y. Peres, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 8, 799.
- [77] H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jégat, A. Milchereit, *Synthesis* **1991**, 395.
- [78] I. Papai, G. Schubert, I. Mayer, G. Besenyei, M. Aresta, *Organometallics* **2004**, 23, 5252.
- [79] H. Hoberg, A. Ballesteros, A. Sigan, C. Jégat, D. Bärhausen, A. Milchereit, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, C23.
- [80] A.M. Castano, A.M. Echavarren, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 27, 4361.
- [81] A.M. Castano, A.M. Echavarren, *Tetrahedron* **1995**, 51, 8, 2369.
- [82] G. Bräunlich, R. Fischer, B. Nestler, D. Walther, *Z. Chem.* **1989**, 29, 11, 417.
- [83] A.M. Castano, A.M. Echavarren, *Organometallics* **1994**, 13, 2262.
- [84] D. Walther, R. Fischer, B. Nestler, G. Bräunlich, H. Eibisch, P. Droscher, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 9, 1257.
- [85] R. Fischer, B. Schönecker, D. Walther, *Synthesis* **1993**, 1267.
- [86] E.M. O'Brien, E.A. Bercot, T. Rovis, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 35, 10498.
- [87] A.M. Echavarren, A.M. Castano, *Advances in Metal-Organic Chemistry* **1998**, 6, 1.
- [88] S. Saito, S. Nakagawa, T. Koizumi, K. Hirayama, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 3975.
- [89] M. Aoki, M. Kaneko, S. Izumi, K. Ukai, N. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2004**, 2568.
- [90] S. Sakaki, K. Mine, D. Taguchi, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3289.
- [91] S. Sakaki, K. Mine, T. Hamada, T. Arai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, 68, 1873.
- [92] S. Dérien, E. Duñach, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, C33.
- [93] S. Dérien, E. Duñach, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 385, C43.
- [94] S. Dérien, E. Duñach, J. Périchon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 8447.
- [95] H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 228, C21.
- [96] G. Bräunlich *Dissertation* **1991**, FSU Jena.
- [97] D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N. Ngos Thanh, W. Schade, *Z. Naturforsch.* **1983**, 38B, 835.
- [98] H. Hoberg, D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 255, C15.
- [99] Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* **1984**, 24, 2, 63.
- [100] H. Hoberg, D. Schaefer, B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 266, 313.
- [101] D. Walther, E. Dinjus, H. Görls, J. Sieler, O. Lindqvist, L. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 103.
- [102] H. Hoberg, B. Apotecher, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 270, C15.

-
- [103] A. Behr, U. Kanne, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 317, C41.
- [104] G. Bräunlich, D. Walther, H. Eibisch, B. Schönecker, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 453, 295.
- [105] M. Takimoto, M. Mori, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2895.
- [106] P. Schulz, *Dissertation* **2002**, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.
- [107] J. Langer, *Diplomarbeit* **2002**, FSU Jena.
- [108] R. Fischer, B. Nestler, H. Schütz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 577, 111.
- [109] R. Fischer, D. Walther, R. Kempe, J. Sieler, B. Schönecker, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 447, 131.
- [110] C. Storch, R. Fischer, D. Walther, R. Kempe, *Z. Naturforsch.* **1995**, 50B, 816.
- [111] H. tom Dieck, A.M. Lauer, L. Stamp, R. Diercks, *J. Mol. Cat.* **1986**, 35, 317.
- [112] R. Fischer, *Privatmitteilung*.
- [113] B. Hipler, M. Döring, C. Dubs, H. Görls, T. Hübler, E. Uhlig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, 624, 1329.
- [114] J. Langer, H. Görls, R. Fischer, D. Walther, *Organometallic*, **2005**, 24, 272.
- [115] E. Chrystiuk, A. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 10, 3040.
- [116] D. Walther, A. Schmidt, T. Klettke, W. Imhof, H. Görls, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1421.
- [117] D. Walther, T. Klettke, H. Görls, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2022.
- [118] D. Walther, T. Klettke, W. Imhof, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 2234.
- [119] T. Klettke, D. Walther, A. Schmidt, H. Görls, W. Imhof, W. Günther, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 1457.
- [120] D. Braga, F. Grepioni, D. Walther, K. Heubach, A. Schmidt, W. Imhof, H. Görls, T. Klettke, *Organometallics* **1997**, 16, 4910.
- [121] T. Yamamoto, K. Sano, K. Osakada, S. Komiya, A. Yamamoto, Y. Kushi, T. Tada, *Organometallics* **1990**, 9, 2396.
- [122] D. Walther, C. Fugger, H. Schreer, R. Kilian, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 23, 5214.
- [123] C. Fernández-Rivas, D.J. Cárdenas, B. Martín-Matute, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, A.M. Echavarren., *Organometallics* **2001**, 20, 2998.
- [124] C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 3, 313.
- [125] J. Vincente, A. Arcas, D. Bautista, D. Jones, *Organometallics* **1997**, 16, 2127.
- [126] J. Grobe, N. Krummen, R. Wehmschulte, B. Krebs, M. Lage, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, 620, 1645.

-
- [127] D. Rodewald, F. Sussmilch, D. Rehder, *An. Quim.* **1996**, 269.
- [128] R. Giannandrea, P. Mastrorilli, C.F. Nobile, U. Englert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1355.
- [129] E. Lindner, G. Frey, *Z. Naturforsch.* **1980**, 35B, 1150.
- [130] B.L. Edelbach, R.J. Lachicotte, W.D. Jones, *Organometallics* **1999**, 18, 4040.
- [131] R. Waterman, G.L. Hillhouse, *Organometallics* **2003**, 22, 5182.
- [132] G. Frenking, N. Fröhlich, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717.
- [133] C. Massera, G. Frenking, *Organometallics* **2003**, 22, 2758.
- [134] V.P.W. Böhm, C.W.K. Gstöttmayr, T. Weskamp, W.A.Herrmann, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 186.
- [135] A.J. Arduengo, III, S.F. Gamper, J.C. Calabrese, F. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4391.
- [136] N. Kuhn, E. Niquet, M. Steimann, I. Walker, *Z. Naturforsch.* **1999**, 54, 427.
- [137] H.A. Duong, T.N. Tekavec, A.M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112.
- [138] P.W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard, C. Krüger, J.C. Sekutowski, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 2, 144.
- [139] G. Gillies, *Praktikumsbericht Anorganische Chemie 5* **2005**.
- [140] G. Cote, M. Caldentey-Navick, D. Bauer, *Analisis* **1990**, 18, 5, 313.
- [141] A.A.M. Aly, A.M.A. Hassan, E.M. Soliman, M. El-Shabasy, *Indian J. Chem., Sect. A: Inorg., Phys., Theo. Anal.* **1990**, 29A, 8, 811.
- [142] T. A. Annan, R. Kumar, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 11.
- [143] L. Horner, H. Kunz, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 717.
- [144] A. Friedrich, E. Uhlemann, F. Weller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 615, 39.
- [145] S. Garcia-Granda, F. Gomez-Beltran, *Acta Crystallogr., Sect.C: Cryst. Struct. Commun.* **1986**, 42, 33.
- [146] R.-G. Xiong, J.-L. Zou, X.-Z. You, Q.-J. Wu, X.-Y. Huang, *Transition Met. Chem.* **1995**, 20, 498.
- [147] A. Yuchi, H. Murakami, M. Shiro, H. Wada, G. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 3362.
- [148] E. Sekido, K. Kunikida, *Analytica Chim. Acta* **1977**, 92, 1, 183.
- [149] R. Giannandrea, P. Mastrorilli, C. F. Nobile, M. Dilonardo, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, 249, 237.
- [150] G. Bandoli, A. Dolmella, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 209, 161.
- [151] K.J. Fisher, E.C. Alyea, *Polyhedron* **1989**, 8, 13.

-
- [152] I.W.J. Still, P.C. Arora, M.S. Chauhan, M.-H. Kwan, M.T. Thomas, *Can. J. Chem.* **1976**, *54*, 455.
- [153] S. Cabiddu, C. Fattuoni, M. Lucarini and G. F. Pedulli, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4001.
- [154] D. N. Harpp, J.G. MacDonald and C. Larsen, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 951.
- [155] A. R. Guessous and C. Maignan, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1988**, *4*, 727.
- [156] H. Hoberg, A. Ballesteros, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, C11.
- [157] J.A. Elividge, R.P. Linstead, B.A. Orkin, P. Sims, H. Baer, D.B. Pattison, *J. Chem. Soc.* **1950**, 2228.
- [158] W. Adam, *Ber.* **1964**, *97*, 1811.
- [159] A. Lechevallier, F. Huet and J. M. Conia, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 3329.
- [160] S. Miyajima and K. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 2659.
- [161] K. Ito and S. Miyajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 815.
- [162] A.A. Frimer, P. Gilinsky-Sharon, G. Aljadeff, H.E. Gottlieb, J. Hameiri-Buch, V. Marks, R. Philosof, Z. Rosental, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4853.
- [163] A.A. Frimer, P. Gilinsky-Sharon, G. Aljadeff, V. Marks, R. Philosof and Z. Rosental, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 4866.
- [164] M. Gärtner, *Praktikumsbericht Anorganische Chemie 5* **2004**.
- [165] M. Gärtner, *Diplomarbeit* **2005**.
- [166] T. Tsuda, T. Yamamoto, T. Saegusa, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *429*, C46.
- [167] A. Döhring, P.W. Jolly, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 3021.
- [168] K. Osakada, M-K. Doh, F. Ozawa, A. Yamamoto, *Organometallics* **1990**, *9*, 2197.
- [169] M. Takani, H. Masuda, O. Yamauchi, *Inorganica Chimica Acta* **1995**, *235*, 367.
- [170] K. Nagayama, F. Kawataka, M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 573.
- [171] R.D.W. Kemmit, S. Mason, D.R. Russell, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *415*, C9.
- [172] R. Kakino, K. Nagayama, Y. Kayaki, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Chem. Lett.* **1999**, 685.
- [173] Kitaura, K.; Sakaki, S.; Morokuma, K. *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2292.
- [174] M. Green, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 271.
- [175] R. Alvarez, E. Carmona, D.J. Cole-Hamilton, A. Galindo, E. Gutiérrez-Puebla, A. Monge, M.L. Poveda, C. Ruiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5529.
- [176] P.Y. Zavalii, V.S. Fundamentamenskii, M.G. Mys'kiv, E.I. Gladyshevskii, *Kristallografiya* **1982**, *27*, 911.

-
- [177] B. Heyn, B. Hipler, G. Kreisel, H. Schreer, D. Walther, *Anorganische Synthesechemie – ein integriertes Praktikum*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokio, Hong Kong, Barcelona **1990**.
- [178] M.S. Viciu, O. Navarro, R.F. Germaneau, R.A. Kelly III, W. Sommer, N. Marion, E.D. Stevens, L. Cavallo, S.P. Nolan, *Organometallics* **2004**, 23, 1629.
- [179] G. Wilke, B. Bogdanovic, M. Körner, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 699, 1.
- [180] COLLECT, Data Collection Software; Nonius B.V., Netherlands, **1998**.
- [181] Z. Otwinowski, W. Minor, „Processing of X-Ray Diffraction Data Collected in Oscillation Mode“, in *Methods in Enzymology, Macromolecular Crystallography, Part A*, edited by Carter, C. W.; Sweet, R. M., 276, pp. 307-326, Academic Press **1997**.
- [182] *SMART, Software for the CCD Detector System*, Version 5.05: BRUKER AXS: Madison, WI, **1998**.
- [183] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [184] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97 (Release 97-2)*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [185] J. Langer, R. Fischer, H. Görls, D. Walther, *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2952.

Anhang

Verbindung:	(1d)	(1e)	(1g)	(1h)	(1i)
Summenformel:	C ₂₃ H ₂₈ N ₂ NiO ₂	C ₁₉ H ₂₂ N ₂ NiO ₃	C ₂₁ H ₂₆ N ₂ NiO ₇	C ₂₀ H ₃₁ N ₅ NiO ₃	C ₂₀ H ₃₁ N ₅ NiO ₄
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	423,18	385,10	477,15	448,21	464,21
Kristallmaße (mm):	0,08 x 0,06 x 0,04	0,10 x 0,08 x 0,06	0,10 x 0,06 x 0,05	0,03 x 0,03 x 0,02	0,07 x 0,05 x 0,04
Kristallfarbe:	blauschwarz	orangerot	orangerot	grüngelb	grüngelb
Kristallsystem:	orthorhombisch	monoklin	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe:	Pbca	P2 ₁ /n	P-1	P-1	P-1
Gitterkonstanten:					
a (Å):	13,3813(3)	8,6500(3)	7,5858(6)	9,3138(3)	9,2506(2)
b (Å):	15,6376(3)	14,8065(6)	11,3934(7)	9,6236(3)	10,6596(3)
c (Å):	20,5571(5)	13,6843(6)	13,3860(9)	13,1854(3)	13,5731(4)
α (°):	90,00	90,00	107,720(4)	110,967(1)	103,161(1)
β (°):	90,00	96,718(2)	93,365(3)	96,150(1)	106,167(1)
γ (°):	90,00	90,00	90,591(3)	97,137(1)	108,491(1)
Elementarzellenvol. V (Å ³):	4301,60(16)	1740,60(12)	1099,65(13)	1080,28(5)	1143,40(5)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,307	1,470	1,441	1,378	1,348
Formeleinheiten Z:	4	4	2	2	2
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	9,22	11,35	9,27	9,28	8,83
Gemessene Reflexe:	8988	6956	7269	7530	8211
Bereich Θ (°)	2,79<Θ<27,48	4,04<Θ<27,53	1,88<Θ<27,47	3,01<Θ<27,47	2,43<Θ<27,47
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,1	99,3	95,4	99,0	99,0
symmetrieunabhängige Reflexe:	4887	3972	4798	4893	5181
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	3432	2775	3569	3842	4145
verfeinerte/fixe Parameter:	253/0	230/0	280/0	262/0	270/0
Gütefaktor (GooF):	1,014	1,084	1,064	1,025	1,019
R _{1obs} :	0,045	0,063	0,095	0,050	0,056
wR _{2obs}	0,112	0,153	0,239	0,122	0,144
Elektronendichte(max./min.) (e*Å ⁻³)	0,464/-0,392	1,058/-0,888	1,686/-0,767	0,561/-0,602	0,658/-0,677
cokristallisiertes Solvens		*1 EtOH	*1 THF	*1 DMF	*1 DMF *1 THF

Verbindung:	(1j)	(1k)	(1l)	(1m)	(1n)
Summenformel:	C ₆₈ H ₇₆ Ni ₄ O ₈ P ₄	C _{88,5} H ₁₁₈ Ni ₄ O _{9,5} P ₄	C ₄₈ H ₉₈ Ni ₄ O ₈ P ₄	C ₈₄ H ₁₄₈ Ni ₄ O ₈ P ₄	C ₂₄ H ₅₂ Ni ₄ O ₈ P ₄
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	1380,01	1692,55	1161,98	1644,76	827,38
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,03 x 0,02	0,02 x 0,02 x 0,01	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02	0,04 x 0,04 x 0,03
Kristallfarbe:	orange gelb	gelb	orange gelb	gelb	gelb
Kristallsystem:	tetragonal	triklin	tetragonal	tetragonal	kubisch
Raumgruppe:	I-4	P-1	P-4	I-4	P-43n
Gitterkonstanten:					
a (Å):	17,3790(12)	13,7113(7)	23,2593(5)	18,7303(4)	18,9491(5)
b (Å):	17,3790(12)	17,3512(6)	23,2593(5)	18,7303(4)	18,9491(5)
c (Å):	10,6941(6)	22,2884(11)	10,9689(2)	12,5854(4)	18,9491(5)
α (°):	90,00	67,570(3)	90,00	90,00	90,00
β (°):	90,00	72,655(2)	90,00	90,00	90,00
γ (°):	90,00	84,481(3)	90,00	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	3229,9(4)	4677,6(4)	5934,1(2)	4415,2(1)	6804,0(3)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,419	1,202	1,301	1,237	1,212
Formeleinheiten Z:	2	2	4	2	6
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	13,01	9,12	14,02	9,62	18,07
Gemessene Reflexe:	6056	31763	23828	15825	4772
Bereich Θ (°)	2,24<Θ<27,47	2,54<Θ<27,49	1,96<Θ<27,46	2,92<Θ<27,48	3,88<Θ<27,47
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,8	96,9	99,5	99,8	99,2
symmetrieunabhängige Reflexe:	3507	20812	12566	5043	2572
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	2782	9999	10831	4408	2196
verfeinerte/fixe Parameter:	190/0	951/0	337/0	226/0	104/0
Gütefaktor (GooF):	1,015	1,028	3,314	1,132	1,106
R _{1obs} :	0,044	0,116	0,185	0,053	0,041
wR _{2obs} :	0,077	0,260	0,478	0,144	0,098
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	0,277/-0,287	1,099/-0,650	1,738/-2,120	1,758/-0,363	0,556/-0,411
cokristallisiertes Solvens		*1 THF *0,5,,MeOH“			

Verbindung:	(1o)	(1o)	(1p)	(1r)	(1s)
Summenformel:	C ₅₈ H ₁₂₄ Ni ₆ O ₁₃ P ₆	C ₅₇ H ₁₁₈ NNi ₆ O ₁₃ P ₆	C ₃₁ H ₃₄ NNiO ₄ P	C ₂₉ H ₃₃ N ₃ NiO ₂	C ₄₈ H ₅₆ N ₄ Ni ₂ O ₄
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	1567,65	1563,60	574,27	514,29	870,39
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,03	0,03 x 0,03 x 0,02	0,08 x 0,02 x 0,02	0,10 x 0,10 x 0,08
Kristallfarbe:	gelb	gelbbraun	orange gelb	gelb	gelb
Kristallsystem:	triklin	triklin	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe:	P-1	P-1	P-1	P2 ₁ /c	P-1
Gitterkonstanten:					
a (Å):	14,9648(3)	15,0676(5)	9,9387(3)	9,0029(6)	9,0114(6)
b (Å):	16,0654(3)	16,0297(5)	11,9818(3)	13,6989(9)	10,5817(9)
c (Å):	161124(4)	16,1476(6)	14,1601(5)	20,9618(12)	12,0656(8)
α (°):	98,555(1)	98,279(2)	113,074(1)	90,00	112,485(3)
β (°):	93,454(1)	104,586(2)	90,262(1)	98,546(5)	94,216(4)
γ (°):	103,902(1)	93,720(2)	112,983(1)	90,00	93,767(4)
Elementarzellenvol. V (Å ³):	3699,73(14)	3714,2(2)	1403,25(7)	2556,5(3)	1054,68(13)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,407	1,398	1,359	1,336	1,370
Formeleinheiten Z:	2	2	2	4	1
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	16,78	16,72	7,85	7,9	9,42
Gemessene Reflexe:	26116	25864	10199	14467	7616
Bereich Θ (°)	1,99<Θ<27,45	2,64<Θ<27,46	1,98<Θ<27,42	2,78<Θ<27,50	2,09<Θ<27,48
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,3	97,3	99,2	97,2	99,3
symmetrieunabhängige Reflexe:	16788	16553	6344	5720	4805
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	11746	10794	4769	3604	3622
verfeinerte/fixe Parameter:	743/0	761/0	343/0	316/0	262/0
Gütefaktor (GooF):	1,010	1,046	1,094	1,084	1,033
R _{1obs} :	0,062	0,063	0,075	0,105	0,052
wR _{2obs} :	0,157	0,1385	0,171	0,251	0,119
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	2,113/-0,895	1,345/-0,678	1,365/-0,714	2,362/-0,507	0,501/-0,495
cokristallisiertes Solvens	*1 Et ₂ O	*1 DMF	*1 THF		

Verbindung:	(1f)	(1y)	(2b)	(2c)	(2d)
Summenformel:	C ₁₈ H ₂₄ NNiO ₃ P	C ₃₆ H ₃₈ N ₂ NiO _{3,25} P ₂	C ₁₇ H ₁₈ N ₂ NiO ₂	C ₁₇ H ₂₀ N ₂ NiO ₂	C ₃₄ H ₃₆ Cl ₂ NiO ₂ P ₂
Messtemperatur (K):	183(2)	120(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	392,06	671,33	341,04	343,06	668,18
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,03 x 0,03	0,02 x 0,02 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02	0,04 x 0,04, x 0,03	0,03 x 0,03 x 0,02
Kristallfarbe:	gelb	gelb	orangerot	grüngelb	blassgelb
Kristallsystem:	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe:	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	C2/c	P-1	Pna2 ₁
Gitterkonstanten:					
a (Å):	10,943(2)	21,3152(9)	11,5267(4)	8,9580(7)	28,0005(7)
b (Å):	15,363(3)	8,0904(5)	9,3742(2)	9,6555(8)	11,5745(2)
c (Å):	11,775(2)	21,7217(13)	27,4873(9)	10,2078(9)	9,6567(2)
α (°):	90,00	90,00	90,00	93,242(5)	90,00
β (°):	114,798(9)	118,410(2)	91,435(2)	97,040(5)	90,00
γ (°):	90,00	90,00	90,00	114,918(7)	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	1796,9(6)	3294,7(3)	2969,17(16)	788,92(11)	3129,661(12)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,449	1,353	1,526	1,444	1,418
Formeleinheiten Z:	4	4	8	2	4
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	11,84	3,84	13,15	13,38	9,23
Gemessene Reflexe:	8198	24947	9658	4853	6767
Bereich Θ (°)	2,32<Θ<28,25	1,79<Θ<17,54	2,80<Θ<27,48	2,54<Θ<27,51	1,90<Θ<27,49
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	95,6	97,5	99,8	92,5	99,5
symmetrieunabhängige Reflexe:	4262	7377	3407	3358	6767
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	2812	6054	2248	2433	4942
verfeinerte/fixe Parameter:	217/0	402/0	199/0	199/0	371/1
Gütefaktor (GooF):	1,120	1,080	0,996	1,022	1,012
R _{1obs} :	0,062	0,050	0,043	0,061	0,054
wR _{2obs} :	0,150	0,128	0,077	0,136	0,107
Elektronendichte(max./min.) (e*Å ⁻³)	0,901/-1,480	0,745/-0,636	0,434/-0,385	0,668/-0,806	0,750/-0,679
cokristallisiertes Solvens		*1 DMF			*1 CH ₂ Cl ₂

Verbindung:	(2e)	(2e)	(2f)	(3b)	(3d)
Summenformel:	C _{28,5} H ₄₆ N ₄ NiO ₂	C ₂₅ H ₄₂ N ₄ NiO ₂	C ₃₆ H ₆₀ N ₄ Ni ₂ O ₄	C ₂₀ H ₂₅ N ₃ NiO ₃	C ₁₈ H ₂₀ N ₂ NiO _{2,5}
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	535,40	489,34	730,30	414,14	363,07
Kristallmaße (mm):	0,04 x 0,04 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,03	0,03 x 0,02 x 0,01	0,03 x 0,03 x 0,02
Kristallfarbe:	gelb	orangegelb	gelb	braun	braun
Kristallsystem:	monoklin	monoklin	monoklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	Pbca	C2/c
Gitterkonstanten:					
a (Å):	11,5645(7)	10,1391(3)	9,6680(7)	11,0372(3)	28,6829(9)
b (Å):	15,3234(8)	12,7123(4)	9,8508(5)	12,9813(5)	10,2918(4)
c (Å):	16,2987(9)	19,4762(5)	20,2516(13)	27,0149(9)	13,2942(5)
α (°):	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°):	106,614(2)	99,560(2)	99,391(3)	90,00	115,922(2)
γ (°):	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	2767,7(3)	2475,45(12)	1902,9(2)	3870,6(2)	3529,6(2)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,285	1,313	1,275	1,421	1,366
Formeleinheiten Z:	4	4	2	8	8
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	7,33	8,12	10,3	10,28	11,13
Gemessene Reflexe:	10067	9956	13035	11889	6733
Bereich Θ (°)	4,04<Θ<27,48	2,04<Θ<27,47	2,04<Θ<27,51	4,61<Θ<27,45	2,94<Θ<27,45
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	96,1	99,5	99,3	97,3	99,0
symmetrieunabhängige Reflexe:	6083	5650	4346	4310	3999
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	3582	4168	2739	2699	3312
verfeinerte/fixe Parameter:	334/0	289/0	208/0	244/0	255/0
Gütefaktor (GooF):	1,030	1,012	1,031	1,075	1,013
R _{1obs} :	0,072	0,037	0,059	0,075	0,066
wR _{2obs} :	0,143	0,084	0,118	0,179	0,201
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	0,436/-0,323	0,335/-0,357	0,505/-0,699	0,895/-0,557	1,060/-0,881
cokristallisiertes Solvens	*0,5 Toluol			*1 DMF	*0,5 THF

Verbindung:	(3e)	[(3f)₂(3g)(3h)]	(3i)	(4)	(6)
Summenformel:	C ₁₁ H ₁₃ NNiO ₂	C ₁₂ H _{23,25} N ₂ NiO ₂	C ₃₀ H ₃₉ N ₂ NiO _{2,5}	C ₁₇ H ₃₈ N ₄ Ni ₂ O ₅	C ₂₀ H ₁₄ N ₂ NiO ₄
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	249,93	286,29	526,34	495,93	409,07
Kristallmaße (mm):	0,3 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,03	0,06 x 0,06 x 0,05	0,04 x 0,02 x 0,02	0,06 x 0,05 x 0,04
Kristallfarbe:	orange gelb	rot	orange gelb	rot	grün gelb
Kristallsystem:	tetragonal	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe:	P3 ₂	P-1	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n
Gitterkonstanten:					
a (Å):	9,0297(4)	8,3922(4)	8,8639(3)	8,5177(17)	9,2137(3)
b (Å):	9,0297(3)	11,8377(4)	21,2441(5)	22,934(5)	14,1050(5)
c (Å):	12,5121(8)	14,8357(7)	15,1341(6)	11,808(2)	14,3782(6)
α (°):	90,00	93,652(3)	90,00	90,00	90,00
β (°):	90,00	100,173(2)	92,404(2)	92,91(3)	94,666(1)
γ (°):	120,00	101,282(3)	90,00	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	883,50	1415,25(11)	2847,33(16)	2303,6(8)	1862,4(1)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,409	1,344	1,228	1,430	1,459
Formeleinheiten Z:	3	4	4	4	4
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	16,26	13,64	7,11	16,67	10,70
Gemessene Reflexe:	6210	10285	20091	12244	7136
Bereich Θ (°)	2,60<Θ<27,43	2,36<Θ<27,47	1,65<Θ<27,48	2,88<Θ<27,50	2,03<Θ<27,45
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,8	98,9	99,8	92,6	99,5
symmetrieunabhängige Reflexe:	2643	6405	6529	4905	4229
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	2314	5297	4657	3559	3075
verfeinerte/fixe Parameter:	128/1	299/0	296/0	257/0	268/0
Gütefaktor (GooF):	1,074	1,067	1,028	1,132	1,024
R _{1obs} :	0,053	0,060	0,064	0,106	0,056
wR _{2obs} :	0,136	0,1397	0,170	0,274	0,142
Elektronendichte(max./min.) (e*Å ⁻³)	1,352/-0,391	0,845/-1,537	0,923/-0,632	2,688/-0,808	1,128/-0,554
cokristallisiertes Solvens			*0,5 Et ₂ O		

Verbindung:	(7)	(8)	(8)	(8)	(9)
Summenformel:	C _{64,5} H _{65,5} N _{1,5} NiO ₆ P ₃	C ₈₄ H ₁₁₄ Ni ₂ O ₃ P ₄	C ₈₀ H ₁₁₀ Ni ₂ O ₂ P ₄	C ₁₀₀ H ₁₂₂ Ni ₂ P ₄	C ₄₂ H ₇₆ NiP ₂
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	1109,30	1413,06	1344,99	1565,28	701,68
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,02
Kristallfarbe:	gelb	dunkelgrün	dunkelgrün	dunkelgrün	blassgelb
Kristallsystem:	monoklin	triklin	triklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe:	P2 ₁ /n	P-1	P-1	P-1	Pbca
Gitterkonstanten:					
a (Å):	10,8920(1)	11,714(2)	11,5061(8)	11,9227(7)	18,7832(2)
b (Å):	14,9649(2)	18,966(4)	12,2927(7)	12,4201(6)	10,0580(1)
c (Å):	34,6973(4)	21,173(4)	15,1173(7)	15,3325(9)	43,5820(5)
α (°):	90,00	76,47(3)	71,698(3)	100,983(4)	90,00
β (°):	91,247(1)	83,10(3)	68,283(3)	94,982(2)	90,00
γ (°):	90,00	82,13(3)	72,977(3)	101,412(4)	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	5654,2(1)	4511,3(15)	1847,8(2)	2166,4(2)	8233,57(15)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,303	1,039	1,344	1,200	1,132
Formeleinheiten Z:	4	2	1	1	8
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	4,82	5,28	6,4	5,54	5,75
Gemessene Reflexe:	40689	27941	12149	12568	34531
Bereich Θ (°)	2,31<Θ<27,49	1,97<Θ<27,44	2,89<Θ<27,45	2,41<Θ<27,48	2,36<Θ<27,47
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,7	89,8	96,5	90,1	99,0
symmetrieunabhängige Reflexe:	12929	18512	8142	8942	9346
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	8627	11198	6233	6310	6326
verfeinerte/fixe Parameter:	667/7	928/0	397/0	447/0	406/0
Gütefaktor (GooF):	1,016	1,065	2,506	1,046	1,030
R _{1obs} :	0,061	0,126	0,120	0,073	0,053
wR _{2obs} :	0,153	0,323	0,364	0,182	0,129
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	1,012/-0,705	2,427/-0,608	2,236/-0,712	0,755/-0,855	0,831/-0,732
cokristallisiertes Solvens	*1,5 DMF 0,5 THF	*3 THF	*2 Et ₂ O	*4 Toluol	

Verbindung:	(10)	(10)	(10)	(12)	(13)
Summenformel:	C ₆₈ H ₈₈ N ₄ Ni ₂ O ₄	C ₇₅ H ₉₅ N ₄ Ni ₂ O ₄	C ₈₂ H ₁₀₄ N ₄ Ni ₂ O ₄	C ₂₁ H ₁₆ NOP	C ₈₂ H ₆₄ N ₆ Ni ₄ O ₁₁ P ₂
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	1142,84	1234,98	1327,11	329,32	1606,17
Kristallmaße (mm):	0,12 x 0,12 x 0,09	0,06 x 0,05 x 0,05	0,10 x 0,09 x 0,08	0,06 x 0,06 x 0,05	0,05 x 0,05 x 0,03
Kristallfarbe:	orange gelb	orangerot	orangerot	farblos	grün
Kristallsystem:	monoklin	monoklin	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /n	C2/c	P2 ₁ /n	P-1	P-1
Gitterkonstanten:					
a (Å):	13,2409(6)	32,7109(14)	13,440(3)	10,1131(3)	12,2173(3)
b (Å):	16,7128(9)	9,8070(2)	19,139(4)	10,8012(3)	13,2851(3)
c (Å):	14,1738(5)	23,2632(11)	14,651(3)	16,449(3)	13,4680(4)
α (°):	90,00	90,00	90,00	81,731(2)	93,387(1)
β (°):	91,288(3)	115,275(2)	104,82(3)	89,901(2)	115,773(1)
γ (°):	90,00	90,00	90,00	70,466(2)	114,705(1)
Elementarzellenvol. V (Å ³):	3135,8(2)	6748,3(5)	3643,2(13)	1673,7(3)	1709,11(8)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,210	1,215	1,210	1,307	1,561
Formeleinheiten Z:	2	4	2	4	1
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	6,5	6,09	5,69	1,71	12,03
Gemessene Reflexe:	20758	22005	21938	12126	12253
Bereich Θ (°)	2,13<Θ<27,49	2,51<Θ<27,46	2,12<Θ<27,46	2,14<Θ<27,49	2,09<Θ<27,47
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,2	99,6	99,7	99,0	99,4
symmetrieunabhängige Reflexe:	7144	7703	8307	7600	7775
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	4856	4980	5341	6120	4752
verfeinerte/fixe Parameter:	352/0	368/0	362/0	433/0	463/0
Gütefaktor (GooF):	1,003	1,012	1,023	1,012	0,983
R _{1obs} :	0,059	0,056	0,087	0,039	0,050
wR _{2obs}	0,144	0,131	0,231	0,094	0,104
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	0,566/-0,376	0,724/-0,458	2,036/-1,080	0,275/-0,391	0,689/-0,629
cokristallisiertes Solvens		*1 Toluol	*2 Toluol		*1 THF

Verbindung:	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)
Summenformel:	C ₅₄ H ₅₆ N ₂ NiO ₁₀ P ₄	C ₄₈ H ₄₄ NiP ₄	C ₈₂ H ₇₀ N ₁₀ Ni ₄ O ₁₁	C ₄₈ H ₅₂ N ₈ Ni ₂ O ₈	C ₆₈ H ₅₆ Fe ₂ NiP ₄
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	120(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	1075,60	803,42	1606,32	986,40	1167,42
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,03 x 0,03	0,05 x 0,05 x 0,02	0,03 x 0,02 x 0,02	0,03 x 0,03 x 0,03	0,03 x 0,03 x 0,02
Kristallfarbe:	blassgelb	blassgelb	grün	grün	orangerot
Kristallsystem:	monoklin	tetragonal	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /c	I4 ₁ /a	C2/c	P-1	P-1
Gitterkonstanten:					
a (Å):	12,4794(8)	18,977(3)	26,588(3)	9,4088(6)	12,9787(5)
b (Å):	9,8013(5)	18,977(3)	12,6603(17)	10,2150(5)	13,8150(6)
c (Å):	21,3076(13)	11,250(2)	24,909(3)	12,1651(5)	15,2711(7)
α (°):	90,00	90,00	90,00	83,365(3)	86,939(2)
β (°):	101,540(3)	90,00	118,537(5)	89,302(4)	89,940(2)
γ (°):	90,00	90,00	90,00	79,142(3)	87,033(2)
Elementarzellenvol. V (Å ³):	2553,5(3)	4051,4(12)	7366,1(16)	1140,5(1)	2730,5(2)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,396	1,317	1,448	1,436	1,420
Formeleinheiten Z:	2	4	4	1	2
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	5,66	6,7	5,7	8,89	10,26
Gemessene Reflexe:	16151	13105	41495	8103	18086
Bereich Θ (°)	2,30<Θ<27,46	2,10<Θ<27,45	1,19<Θ<17,73	3,28<Θ<27,46	2,10<Θ<27,50
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	98,7	99,8	93,7	98,7	95,8
symmetrieunabhängige Reflexe:	5768	2316	8174	5155	11986
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	3700	1778	7441	3922	7647
verfeinerte/fixe Parameter:	322/0	124/0	476/0	298/0	676/0
Gütefaktor (GooF):	1,026	1,026	1,127	1,033	1,045
R _{1obs} :	0,059	0,040	0,091	0,045	0,063
wR _{2obs} :	0,131	0,089	0,238	0,094	0,109
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	0,603/-0,616	0,431/-0,294	2,692/-1,854	0,364/-0,458	0,444/-0,472
cokristallisiertes Solvens			*2 DMF *1 THF	*2 DMF	

Verbindung:	(19)	(21)	(23)	(24)	(25)
Summenformel:	C ₂₄ H ₄₀ FeNiP ₂	C ₃₁ H ₅₁ FeNiO ₂ P ₂	C ₅₂ H ₄₈ NiO _{0,5} P ₄	C ₇₅ H ₆₆ NiP ₆	C ₇₈ H ₉₄ Ni ₅ O ₁₄ P ₄
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	505,06	632,22	863,49	1211,81	1672,96
Kristallmaße (mm):	0,10 x 0,09 x 0,08	0,06 x 0,06 x 0,05	0,03 x 0,03 x 0,02	0,04 x 0,04 x 0,04	0,30 x 0,30 x 0,02
Kristallfarbe:	orange gelb	dunkelrot	orange gelb	rot	gelb
Kristallsystem:	triklin	monoklin	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe:	P-1	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten:					
a (Å):	8,7665(2)	11,6583(4)	11,8283(3)	11,0266(1)	12,2474(2)
b (Å):	9,0021(2)	13,9365(4)	22,0688(4)	11,1318(2)	24,8235(8)
c (Å):	17,1663(3)	19,5717(7)	16,7883(4)	27,3260(3)	12,4288(3)
α (°):	87,031(1)	90,00	90,00	92,840(1)	90,00
β (°):	82,839(1)	97,944(2)	93,564(1)	98,429(1)	94,403(2)
γ (°):	65,473(1)	90,00	90,00	106,845(1)	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	1222,86(4)	3149,41(18)	4373,88(17)	3160,52(7)	3767,49(16)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,372	1,333	1,311	1,273	1,475
Formeleinheiten Z:	2	4	4	2	2
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	15,02	11,85	6,27	5,02	13,75
Gemessene Reflexe:	9447	21460	30,846	23848	25613
Bereich Θ (°)	2,74<Θ<27,43	2,55<Θ<27,48	1,96<Θ<27,49	1,99<Θ<27,46	1,86<Θ<27,47
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,5	99,6	99,8	98,3	99,9
symmetrieunabhängige Reflexe:	5557	7181	10025	14212	8616
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	4870	4529	7297	11438	6037
verfeinerte/fixe Parameter:	269/0	334/0	523/0	739/0	412/0
Gütefaktor (GooF):	1,038	1,003	0,881	1,038	1,017
R _{1obs} :	0,035	0,045	0,042	0,045	0,056
wR _{2obs} :	0,092	0,093	0,116	0,110	0,141
Elektronendichte(max./min.) (e ⁻ Å ⁻³)	0,378/-0,558	0,429/-0,387	0,562/-0,427	0,787/-0,409	1,098/-0,877
cokristallisiertes Solvens			*0,5 THF		*4 THF

Verbindung:	(29)	(33)	(34)	(35)	(36)
Summenformel:	C ₁₄ H ₂₂ O ₄	C ₁₆ H ₂₀ O ₃	C ₁₉ H ₂₀ O ₃	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₂ O ₃	C ₁₅ H ₁₇ BrO ₃
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	254,32	260,32	296,35	315,18	325,20
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,02 x 0,01	0,04 x 0,04 x 0,03	0,10 x 0,09 x 0,09	0,10 x 0,10 x 0,08	0,03 x 0,03 x 0,03
Kristallfarbe:	farblos	farblos	farblos	farblos	farblos
Kristallsystem:	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe:	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten:					
a (Å):	14,6232(3)	11,7228(4)	4,9198(2)	8,0566(2)	25,7173(5)
b (Å):	7,1437(2)	10,5521(3)	12,1826(4)	8,5369(2)	5,2217(1)
c (Å):	16,5888(8)	11,7563(5)	25,8895(11)	21,7215(5)	24,3780(7)
α (°):	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
β (°):	91,6360(10)	101,220(1)	92,496(2)	91,306(1)	117,464(1)
γ (°):	90,00	90,00	90,00	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	2776,43(13)	1426,46(9)	1550,24(10)	1493,42(6)	2904,73(12)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,217	1,212	1,270	1,402	1,487
Formeleinheiten Z:	8	4	4	4	8
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	0,88	0,82	0,85	4,38	28,31
Gemessene Reflexe:	15609	5449	8952	9031	18856
Bereich Θ (°)	2,04<Θ<27,45	2,24<Θ<27,48	2,30<Θ<27,51	3,04<Θ<27,47	2,43<Θ<27,54
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,6	99,3	99,1	98,7	98,9
symmetrieunabhängige Reflexe:	6321	3257	3540	3378	6628
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	3994	2318	2284	3014	4517
verfeinerte/fixe Parameter:	333/0	252/0	279/0	245/0	343/0
Gütefaktor (GooF):	1,010	0,996	1,025	1,012	1,004
R _{1obs} :	0,053	0,046	0,046	0,035	0,042
wR _{2obs} :	0,114	0,106	0,104	0,094	0,090
Elektronendichte(max./min.) (e*Å ⁻³)	0,206/-0,219	0,185/-0,234	0,152/-0,187	0,676/-0,675	0,654/-0,873
cokristallisiertes Solvens					

Verbindung:	(38)	(39)	(40)	(41)	(42)
Summenformel:	C ₁₇ H ₂₆ O ₃	C ₁₅ H ₂₂ O ₃	C ₁₁ H ₁₆ O ₄	C ₁₁ H ₁₈ O ₃	C ₂₃ H ₃₀ N ₂ OPd
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	120(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	278,38	250,33	212,24	198,25	456,89
Kristallmaße (mm):	0,32 x 0,32 x 0,22	0,03 x 0,03 x 0,03	0,06 x 0,06 x 0,03	0,09 x 0,09 x 0,05	0,03 x 0,02 x 0,01
Kristallfarbe:	farblos	farblos	farblos	farblos	orangerot
Kristallsystem:	orthorhombisch	monoklin	triklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe:	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P2 ₁	P-1	C2/c	Pna2 ₁
Gitterkonstanten:					
a (Å):	13,1784(4)	10,7180(5)	5,8312(5)	25,9242(11)	15,0132(7)
b (Å):	14,4968(4)	10,5475(3)	8,9905(8)	7,6772(3)	26,9870(12)
c (Å):	16,7858(4)	13,0826(7)	10,8615(9)	11,8469(5)	10,7630(4)
α (°):	90,00	90,00	84,267(6)	90,00	90,00
β (°):	90,00	112,387(2)	78,020(6)	108,782(2)	90,00
γ (°):	90,00	90,00	80,626(6)	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	3206,84(15)	1367,5(1)	548,29(8)	2232,28(16)	4360,8(3)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,153	1,216	1,286	1,180	1,392
Formeleinheiten Z:	8	4	2	8	8
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	0,77	0,83	0,97	0,84	4,64
Gemessene Reflexe:	21743	9768	3888	7657	36393
Bereich Θ (°)	2,09<Θ<27,48	1,68<Θ<27,48	2,90<Θ<27,48	3,17<Θ<27,47	2,11<Θ<20,64
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,6	99,7	98,3	99,6	97,3
symmetrieunabhängige Reflexe:	7334	6062	2486	2545	10885
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	5391	4997	1715	2002	8777
verfeinerte/fixe Parameter:	369/0	333/1	140/0	199/0	487/1
Gütefaktor (GooF):	1,008	1,042	1,040	1,005	1,032
R _{1obs} :	0,047	0,050	0,058	0,039	0,053
wR _{2obs} :	0,109	0,121	0,138	0,094	0,145
Elektronendichte(max./min.) (e*Å ⁻³)	0,432/-0,174	0,265/-0,274	0,249/-0,203	0,207/-0,225	2,044/-1,940
cokristallisiertes Solvens					

Verbindung:	(43)	(44)	(45)	(45)	(46)
Summenformel:	C ₂₁ H ₃₀ Pd	C ₂₉ H ₄₆ FeP ₂ Ni	C ₂₅ H ₄₀ FeO ₂ P ₂ Pd	C ₂₉ H ₄₈ FeO ₃ P ₂ Pd	C ₄₂ H ₄₈ N ₄ Pd
Messtemperatur (K):	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)	183(2)
Molekulargewicht (ber.)(g/mol):	388,85	618,85	596,76	668,86	715,24
Kristallmaße (mm):	0,03 x 0,03 x 0,03	0,03 x 0,03 x 0,02	0,06 x 0,04 x 0,04	0,05 x 0,05 x 0,05	0,08 x 0,08 x 0,05
Kristallfarbe:	farblos	orangerot	gelb	orange gelb	orange gelb
Kristallsystem:	orthorhombisch	triklin	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe:	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P-1	C2/c	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten:					
a (Å):	5,5943(1)	12,5040(8)	19,7868(7)	10,242(2)	15,7045(5)
b (Å):	10,7699(2)	13,3812(9)	10,0423(4)	15,994(3)	16,5142(3)
c (Å):	28,5210(4)	17,6416(12)	27,6093(8)	18,487(4)	14,6540(4)
α (°):	90,00	99,796(3)	90,00	90,00	90,00
β (°):	90,00	97,658(3)	106,060(2)	96,18(3)	98,068(1)
γ (°):	90,00	99,553(4)	90,00	90,00	90,00
Elementarzellenvol. V (Å ³):	1718,39(5)	2828,5(3)	5272,0(3)	3010,8(10)	3762,86(17)
Dichte (ber.) (g/cm ³):	1,503	1,453	1,504	1,476	1,263
Formeleinheiten Z:	4	4	8	4	4
Absorptionskoeffizient μ (cm ⁻¹):	10,75	12,77	13,73	12,13	5,26
Gemessene Reflexe:	12292	18666	15456	20354	26587
Bereich Θ (°)	2,86<Θ<27,47	1,89<Θ<27,48	2,14<Θ<27,50	1,69<Θ<27,47	1,80<Θ<27,50
Vollständigkeit Θ _{max} (%)	99,8	95,7	97,4	99,6	99,7
symmetrieunabhängige Reflexe:	3925	12404	5901	6871	8621
beobachtete Reflexe F ₀ ² >4σ(F ₀ ²):	3582	6210	4656	6267	6489
verfeinerte/fixe Parameter:	199/0	590/0	292/0	341/0	424/0
Gütefaktor (GooF):	1,022	1,063	1,033	1,000	1,143
R _{1obs} :	0,026	0,103	0,054	0,030	0,062
wR _{2obs} :	0,054	0,242	0,134	0,080	0,167
Elektronendichte(max./min.) (e*Å ⁻³)	0,415/-0,590	2,085/-1,272	0,846/-0,870	1,889/-0,842	0,983/-0,834
cokristallisiertes Solvens				*1 THF	

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von September 2002 bis Oktober 2005 auf Anregung und unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Dirk Walther

im Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Dr. Dirk Walther für die interessante Aufgabenstellung, die stete Diskussionsbereitschaft und freundliche Unterstützung sowie für die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas danken.

Desweiteren bin ich folgenden Mitarbeitern der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, zu Dank verpflichtet:

Frau A. Blayer, Frau B. Rambach und Dr. M. Friedrich für die NMR-Messungen, Frau M. Heineck, Frau S. Schönau, Frau H. Naumann und Dr. W. Poppitz für die GC-, GC-MS-, GC-IR-, MS- und IR- Messungen, Frau C. Felbel für die Suszeptibilitätsmessungen, Frau U. Lentvogt, Frau, H. Schönfeld und Frau R. Suxdorf für die Elementaranalysen und last but not least Dr. H. Görls für die Anfertigung der Röntgenstrukturanalysen.

Ich möchte mich außerdem bei allen Mitarbeitern des Instituts für Anorganische und Analytische Chemie für ihre stetige Hilfsbereitschaft herzlich bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Dr. R. Fischer für die fruchtbaren Diskussionen und das gute Arbeitsklima. An diesem angenehmen Arbeitsklima hatten auch R. Gollmick, R. Schadewald, R. Suxdorf, E. Wenske, Dr. A. Martin, M. Gärtner und alle Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Walther einen mindestens ebenso großen Anteil.

S. Adolph und R. Müller danke ich für die freundschaftliche Unterstützung.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung dieses Forschungsvorhabens, aber auch für den „Blick über den Tellerrand“ in die aktuelle Forschung anderer Fachrichtungen, der im Rahmen des Stipendienprogramms möglich war

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Jens Langer
Geburtsdatum: 18.04.1977
Geburtsort: Sonneberg

Schulausbildung

1983-1990 Allgemeinbildende Polytechnische Oberschule „Werner Seelenbinder“, Sonneberg
1990-1995 1. Staatliches Gymnasium, Sonneberg, Abschluss: Abitur

Wehrdienst

07/1995-04/1996 Grundwehrdienst
05/1996-02/1997 freiwilliger Wehrdienst

Hochschulausbildung

10/1997-10/1999 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität, Fachrichtung Chemie (Vordiplom)
10/1999-07/2002 Studium an der Friedrich-Schiller-Universität, Fachrichtung Umweltchemie
11/2001-07/2002 Diplomarbeit „Pyridinstabilisiertes 1-Oxa-2-nickela-5-cyclopentanon: ein neuer Nickelacyclus und seine Reaktionen“
Abschluss: **Diplomchemiker (Umweltchemie)**
09/2002-11/2002 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. D. Walther
18.09.2002 Annahme als Doktorand
12/2002-11/2005 Promotionsstipendium der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)



Jena, den 25.10.2005

Jens Langer

Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel, persönlichen Mitteilungen und Quellen angefertigt habe.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Jens Langer', with a long horizontal flourish extending to the right.

Jena, den 25.10.2005

Jens Langer